

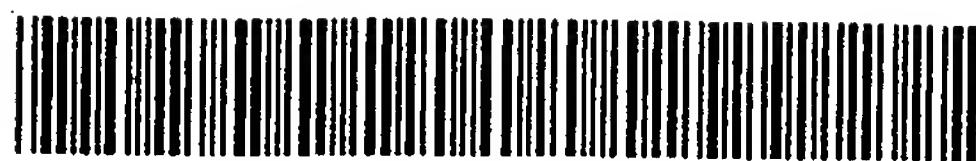


Europäisches Patentamt

(19)

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: 0 565 488 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 93810229.0

(51) Int. Cl.⁵: C07F 17/00, C08F 2/50,

(22) Anmeldetag: 30.03.93

G03F 7/00, C09D 4/00

(30) Priorität: 09.04.92 CH 1155/92

(71) Anmelder: CIBA-GEIGY AG

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.10.93 Patentblatt 93/41

Klybeckstrasse 141

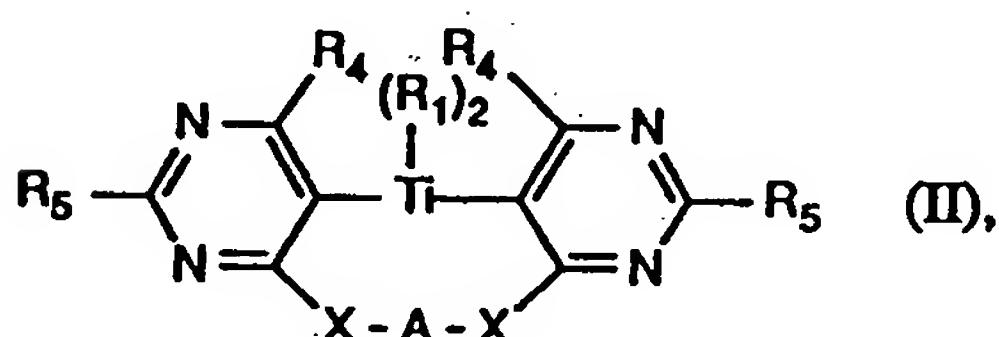
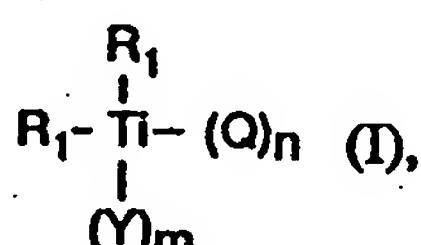
CH-4002 Basel (CH)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL

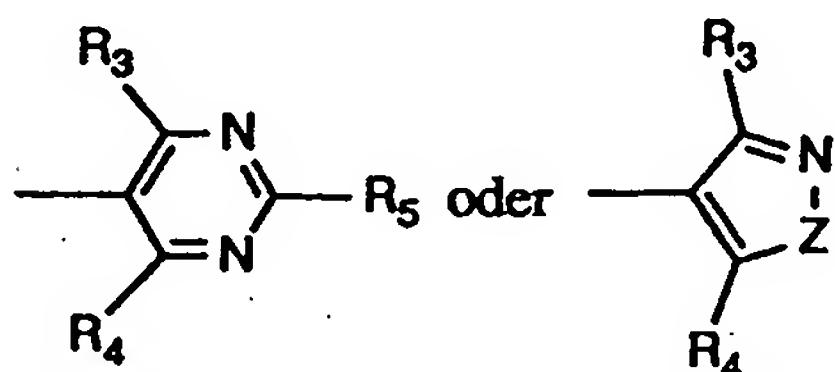
(72) Erfinder: Desobry, Vincent
Route du Confin 50
CH-1723 Marly (CH)

(54) Fluorfreie Titanocene und deren Verwendung.

(57) Fluorfreie Titanocenverbindungen der Formel I oder II



worin beide R₁ bevorzugt unabhängig voneinander unsubstituiertes oder durch Alkyl, Alkoxy oder -Si(R₂)₃ Substituiertes Cyclopentadienyl⁶ bedeuten und beide R₂ insbesondere Alkyl bedeuten, Q für einen Rest



steht,

Z für -NR₁₀- , -O- oder -S- steht,

Y Cl, Br, I, CN, SCN, -O-CO-CH₃, -O-CO-Phenyl, oder -O-SO₂-CH₃ bedeutet

n 1 oder 2 ist,

m 0 oder 1 ist, wobei die Summe von n und m 2 sein muss,

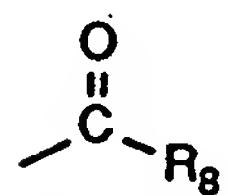
R₃, R₄ und R₅ insbesondere unabhängig voneinander Wasserstoff, Cl, Alkyl, Cycloalkyl, Adamantyl, Phenyl, Pyrryl, oder Biphenylyl bedeuten, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit Alkyl, Cl, Alkylthio, -NR₈R₉, Phenyl, Phenylthio oder C₁-C₁₀-Alkoxy substituiert sind, oder R₃, R₄ und R₅ Alkenyl, Alkoxy, Cycloalkoxy, Phenoxy, Benzyloxy, Tetrahydrofuryloxy, Alkylthio, Cycloalkylthio, Benzylthio oder Phenylthio bedeuten, wobei R₃ und R₄ nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten, und

wenn Q einen Pyrimidyl-Rest darstellt, mindestens ein Rest R₃ oder R₄ Alkoxy, Cycloalkoxy, Phenoxy, Benzyloxy, Tetrahydrofuryloxy oder Alkenyloxy bedeutet, und im Falle, dass Z -NR₁₀- ist, R₃ und R₄ Cl, Br oder I bedeuten,

beide R₆ unabhängig voneinander Alkyl oder Alkenyl bedeuten oder beide R₆ zusammen mit dem

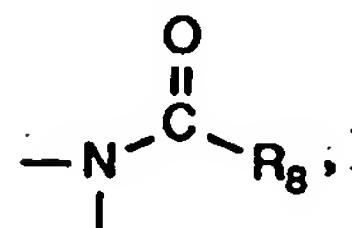
EP 0 565 488 A1

N-Atom, an welches sie gebunden sind einen Morpholino-Rest bilden, R₇ für Alkyl Cycloalkyl oder Phenyl steht,
 R₈ Phenyl oder in α -Position tertiäres C₄-C₆-Alkyd darstellt,
 R₉ insbesondere Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Phenyl oder einen Rest



bedeutet,

wobei ausserdem in -N(R₉)₂ beide R₉ gleich oder verschieden sind und die beiden R₉ zusammen mit dem N-Atom, an welches sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Heterozyklus, der neben dem N-Atom noch weitere N-, O- oder S-Atome enthalten kann, bilden können,
 R₁₀ die Bedeutungen von R₉ hat und zusätzlich insbesondere unsubstituiertes oder mit Cl, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₈-Alkythio, Phenylthio, Morpholino oder -N(C₁-C₄-Alkyl)₂ substituiertes Phenyl ist,
 X-O-, -S-,



Methylen oder Ethylen bedeutet,

A für C₁-C₁₂-Alkylen steht, oder -X-A-X- für eine direkte Bindung steht, eignen sich als Photoinitiatoren für die Photopolymerisation von Verbindungen mit ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen.

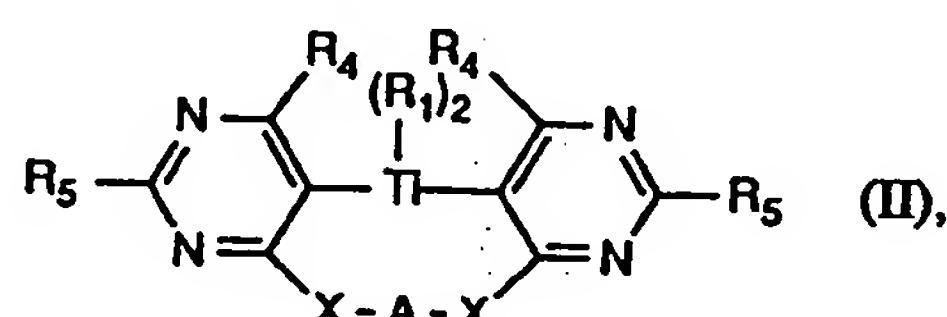
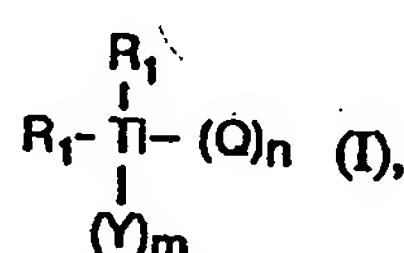
Die Erfindung betrifft neue, fluorfreie Titanocene, deren Verwendung als Photoinitiatoren und Zusammensetzungen, die diese Titanocene enthalten.

Titanocenverbindungen sind als hochwirksame Photoinitiatoren bekannt. In den US-A-4,590,287 und 4,910,121 sind beispielsweise Titanocene als Photoinitiatoren beschrieben, die mit Halogen-, Alkyl- oder Amino-Resten am Aromaten substituiert sind. Der US-A-4,548,891 ist die Verwendung dieser Verbindungen als Photoinitiatoren zur Herstellung von Reliefplatten zu entnehmen. Aus den US-A-4,713,401 und 4,855,468 sind Titanocenverbindungen, die an den aromatischen Resten mit mindestens einer Trifluormethylgruppe substituiert sind, bekannt. In der US-A-4,963,470 sind Titanocene, die am Cyclopentadienyrring mit Trialkylsiliziumresten substituiert sind veröffentlicht. Titanocenverbindungen mit Stickstoff- und heterocyclischen Substituenten am aromatischen Ring sind den US-A-5,008,302, US-A-5,026,625 und US-A-5,068,371 zu entnehmen. Im US-A-5,192,642 sind Titanocene, die am aromatischen Rest Ester-Substituenten tragen, beschrieben. Den als Photoinitiator wirksamen Titanocenverbindungen, die im oben erwähnten Stand der Technik beschrieben sind, ist eines gemeinsam: Die aromatischen Liganden am Titanatom sind in mindestens einer otto-Position zum C-Atom, welches an das Titan gebunden ist, mit Fluor oder Trifluormethylgruppen substituiert. L.Summers, R. H. Uloth und A. Holmers stellen im J. Am. Chem. Soc. 77, 3604 (1959) fest, dass Bis(alkylaryl)bis(cyclopentadienyl)titan-Verbindungen nur eine geringe Stabilität besitzen. M.A. Chaudari, P.M. Treichel und F. G. A. Stone vergleichen die Stabilität von Titanocenen mit perfluorierten Arylliganden mit der entsprechenden halogenfreien Titanocene (J. Organomet. Chem. 2, 206-212 (1964)). Die Titanocene mit den perfluorierten aromatischen Resten erweisen sich dabei als wesentlich stabiler. Zum gleichen Ergebnis führen die Untersuchungen von R. Usón, J. Forniés und M. Tomás, die im J. Organomet. Chem. 358, 525-543 (1988) veröffentlicht sind, wobei die Fluor-Substitution in der otto-Position eine wichtige Rolle spielt.

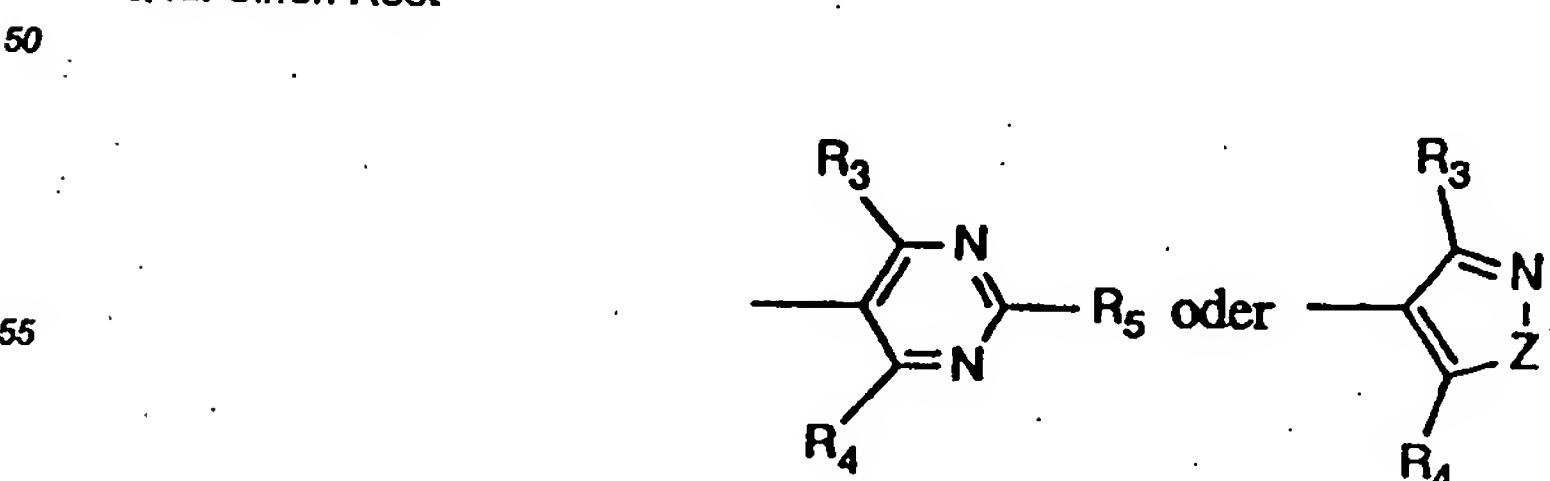
Die Handhabung, Herstellung und Entsorgung von fluorhaltigen Verbindungen ist technisch häufig nicht einfach zu bewerkstelligen. Daher besteht ein Bedarf an als Photoinitiatoren brauchbaren Titanocenen, die keine Fluoratome enthalten.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass Titanocenverbindungen mit Pyrimidinliganden auch ohne eine Substitution durch Fluor stabil und wirksam als Photoinitiatoren sind.

Gegenstand der Erfindung sind daher Verbindungen der Formeln I und II



worin beide R_1 unabhängig voneinander Cyclopentadienyl $^\ominus$, Indenyl $^\ominus$ oder 4,5,6,7-Tetrahydroindenyl $^\ominus$ bedeuten, wobei diese Reste unsubstituiert oder durch $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl oder -Alkoxy, $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ -Alkenyl, $\text{C}_5\text{-C}_8$ -Cycloalkyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl- $\text{C}_5\text{-C}_8$ -cycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, mit Phenyl substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl, $-\text{Si}(\text{R}_2)_3$, $-\text{Ge}(\text{R}_2)_3$, Cyano, Cl, Br oder I substituiert sind und beide R_2 unabhängig voneinander $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl, $\text{C}_5\text{-C}_8$ -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkyl substituiertes Phenyl oder Benzyl bedeuten, Q für einen Rest



steht,

Z für $-NR_{10}-$, $-O-$ oder $-S-$ steht,

Y Cl, Br, I, CN, SCN, $-O-CO-CH_3$, $-O-CO$ -Phenyl oder $-O-SO_2-CH_3$ bedeutet

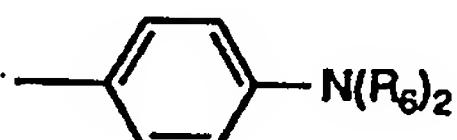
5 n 1 oder 2 ist,

m 0 oder 1 ist, wobei die Summe von n und m 2 sein muss,

R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, Cl, Br, I, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkoxy, C₅-C₆-Cycloalkyl oder Phenyl substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl oder Adamantyl sind, oder R₃, R₄ und R₅ Phenyl, Pyrryl, Furyl, Thienyl, Imidazolyl, Pyridyl, Naphthyl,

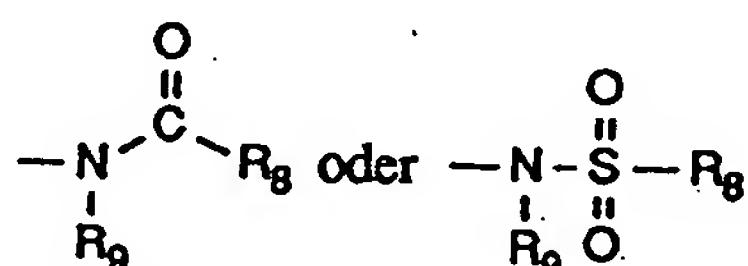
10 Anthryl, Phenanthryl oder Biphenylyl bedeuten, wobei die Reste Phenyl, Pyrryl, Furyl, Thienyl, Imidazolyl, Pyridyl, Naphthyl, Anthryl, Phenanthryl oder Biphenylyl unsubstituiert oder mit C₁-C₁₂-Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cl, Br, I, C₁-C₈-Alkylothio, $-NR_8R_9$, Phenyl, Phenylthio oder/und C₁-C₁₀-Alkoxy substituiert sind, oder R₃, R₄ und R₅ unsubstituiertes C₂-C₁₂-Alkenyl oder C₂-C₁₂-Alkenyl, welches mit unsubstituiertem oder mit C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylothio, Cl, Br oder I substituiertem Phenyl oder

15



20 substituiert ist, bedeuten, oder R₃, R₄ und R₅ unsubstituiertes oder mit C₅-C₈-Cycloalkyl oder Phenoxy substituiertes C₁-C₁₂-Alkoxy, durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochenes C₂-C₁₂-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₁₂-Cycloalkoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkoxy oder/und C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Benzyloxy, Tetrahydrofuryloxy, C₂-C₆-Alkenyloxy, $-O-Si-(R_7)_3$, C₁-C₈-Alkylothio, C₃-C₈-Cycloalkylthio, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Benzylthio, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenylthio, $-S(O)R_8$, $-SO_2R_8$, $-N(R_9)_2$.

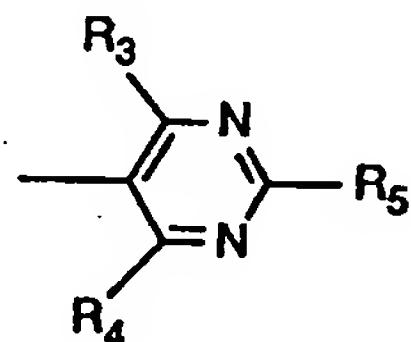
30



bedeuten,

35 wobei R₃ und R₄ nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten, und im Rest

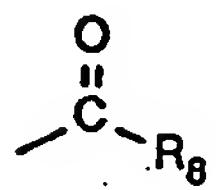
40



45 mindestens ein Rest R₃ oder R₄ unsubstituiertes oder mit C₅-C₈-Cycloalkyl oder Phenoxy substituiertes C₁-C₁₂-Alkoxy, durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochenes C₂-C₁₂-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₁₂-Cycloalkoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkoxy oder/und C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Benzyloxy, Tetrahydrofuryloxy oder C₂-C₆-Alkenyloxy bedeutet,

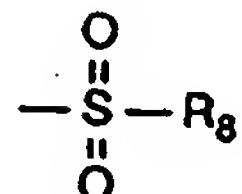
50 und im Falle, dass Z $-NR_{10}-$ ist, R₃ und R₄ Cl, Br oder I darstellen, beide R₆ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl oder C₂-C₁₀-Alkenyl bedeuten oder beide R₆ zusammen mit dem N-Atom, an welches sie gebunden sind einen Morpholino-Rest bilden, R₇ für C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl steht, R₈ unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl oder in α -Position tertäres C₄-C₆-Alkyl darstellt, R₉ unsubstituiertes oder mit Phenyl, C₇-C₁₂-Alkylphenyl, C₅-C₈-Cycloalkyl oder C₁-C₄-Alkyl C₅-C₈-cycloalkyl substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₅-C₈-Cycloalkyl, C₆-C₂₀-Cycloalkenylalkyl, unsubstituiertes oder mit C₁-C₁₂-Alkyl substituiertes Phenyl, einen Rest

5



oder

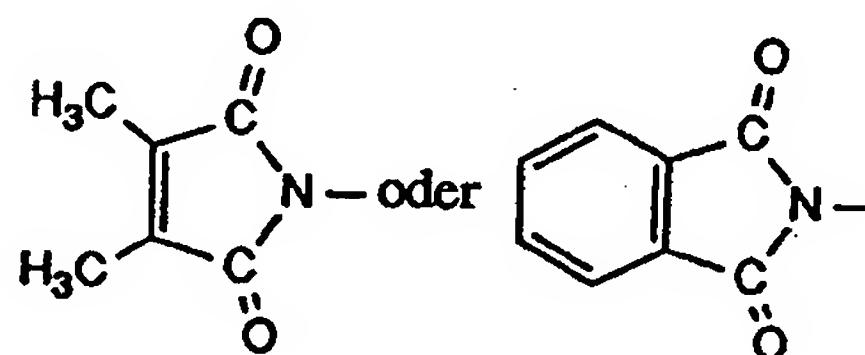
10



- 15 bedeutet, wobei ausserdem in $-\text{N}(\text{R}_9)_2$ beide R_9 gleich oder verschieden sind und die beiden R_9 zusammen mit dem N-Atom, an welches sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Heterozyklus, der neben dem N-Atom noch weitere N-, O- oder S-Atome enthalten kann, bilden können, oder die beiden R_9 zusammen mit dem N-Atom, an welches sie gebunden sind, einen Rest

20

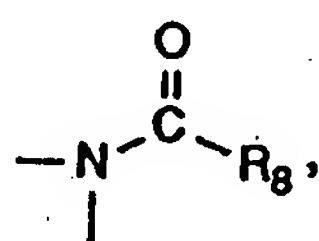
25



bilden,

- 30 R_{10} die Bedeutungen von R_9 hat und zusätzlich Naphthyl, Biphenylyl, Pyridyl oder Pyrimidinyl ist, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit Cl, Br, I, NO₂, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylthio, Phenylthio, Morpholino oder $-\text{N}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})_2$ substituiert sind, oder R_{10} mit Cl, Br, I, NO₂, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylthio, Phenylthio, Morpholino oder $-\text{N}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})_2$ substituiertes Phenyl ist, X-O-, -S-,

35



- 40 Methylen oder Ethylen bedeutet,

A für C₁-C₁₂-Alkylen steht, oder -X-A-X- für eine direkte Bindung steht.

- Bei den Gruppen R₁ handelt es sich bevorzugt um gleiche Reste. Als Substituenten kommen für R₁ in Frage: lineares oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 18, besonders 1 bis 12 und insbesondere 1 bis 6 C-Atomen, und Alkenyl mit 2 bis 18, besonders 2 bis 12, und insbesondere 2 bis 6 C-Atomen, wie z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, t-Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl und entsprechende Alkenyl- und Alkoxygruppen; Cycloalkyl mit 5 bis 8 Ringkohlenstoffatomen wie z.B. Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Methyl-cyclopentyl und Methylcyclohexyl; Phenyl oder Naphthyl, mit Phenyl substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl wie z.B. Benzyl und Phenylethyl; Cyano und Cl, I und Br, -Si(R₂)₃ oder -Ge(R₂)₃, worin R₂ bevorzugt C₁-C₈-Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Benzyl ist. Beispiele für R₂ in der Bedeutung von Alkyl sind Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, n-, i- und t-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl und Octyl. Die Reste R₁ können bis zu 5, besonders aber bis zu 3 Substituenten enthalten. Bevorzugt sind beide R₁ Cyclopentadienyl[⊖] oder Methylcyclopentadienyl[⊖]-Reste, insbesondere Cyclopentadienyl[⊖]-Reste.

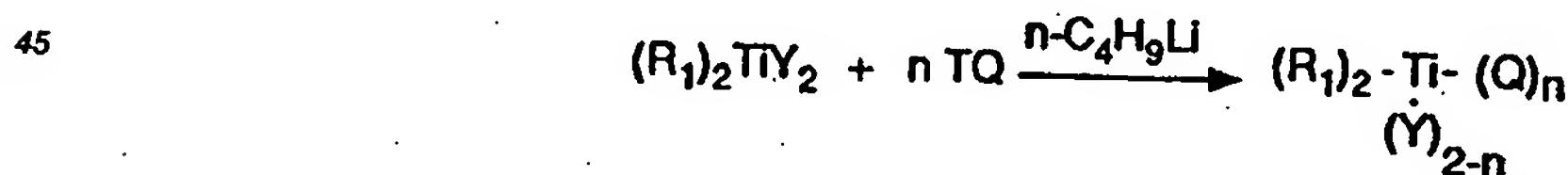
- Stehen etwaige Reste für C₁-C₁₂-Alkyl, so handelt es sich beispielsweise um lineares oder verzweigtes C₁-C₁₂, bevorzugt C₁-C₈-Alkyl und besonders C₁-C₄-Alkyl. Beispiele sind Methyl, Ethyl und die Isomeren von Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl oder Dodecyl. Tertiäres C₄-C₆-Alkyl bedeutet beispielsweise t-Butyl, 2-Methyl-but-2-yl, 2,3-Dimethyl-but-2-yl oder 2-Methyl-pent-2-yl.

A als C₁-C₁₂-Alkylen ist Methylen, Ethylen, Propylen, Butylen, Pentylen, Hexylen, Heptylen, Octylen, Nonylen, Decylen, Undecylen oder Dodecylene, bevorzugt Ethylen oder Methylen.

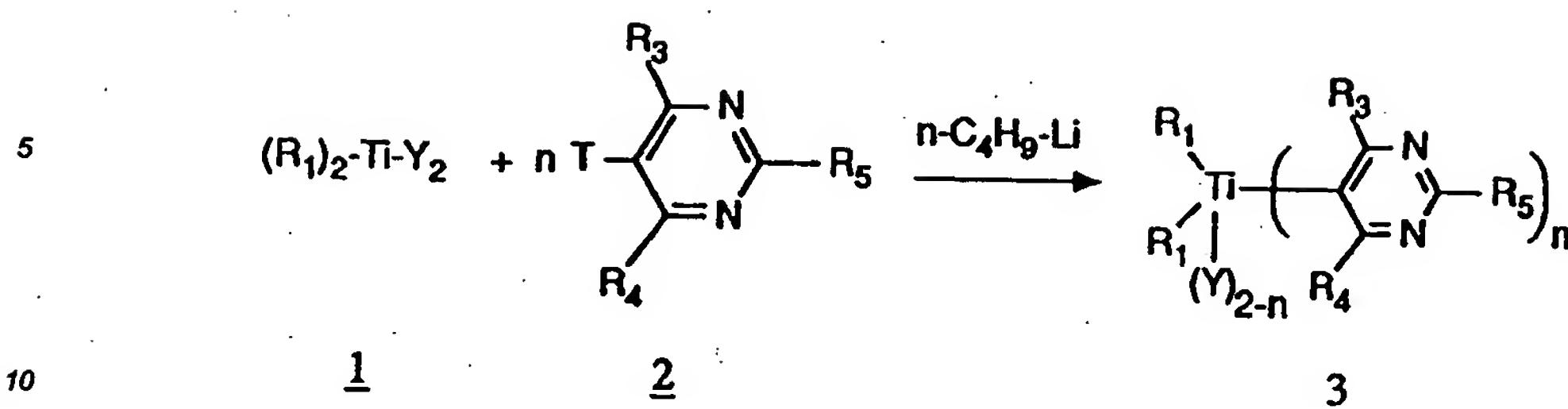
Beispiele für mit C₁-C₄-Alkoxy substituierte C₁-C₁₂-Alkylreste sind Methoxymethyl, Ethoxymethyl,

- Propoxymethyl, Butoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Butoxyethyl, Propoxyethyl, Methoxypropyl, Ethoxypropyl, Methoxybutyl, Ethoxybutyl, Methoxyhexyl, Methyoctyl, oder Methoxydodecyl.
 Mit Phenyl substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl ist beispielsweise Benzyl, 1,1-Dimethylbenzyl, Phenylethyl,
 5 Phenylpropyl oder Phenylbutyl.
 C₁-C₄-Alkyl-C₅-C₈-Cycloalkyl steht für C₅-C₈-Cycloalkyl, welches mit C₁-C₄-Alkyl substituiert ist, z.B. Methylcyclopentyl oder Methylcyclohexyl.
 C₅-C₈-Cycloalkyl ist beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl, bevorzugt Cyclopentyl und Cyclohexyl.
- 10 Beispiele für mit C₇-C₁₂-Alkylphenyl, C₅-C₈-Cycloalkyl oder C₁-C₄-Alkyl-C₅-C₈-Cycloalkyl substituiertes C₁-C₈-Alkyl sind Methylbenzyl, Ethylbenzyl, Butylbenzyl, 2,6-Dimethylbenzyl, 2,4,6-Trimethylbenzyl, 2,6-Dimethylphenylethyl, -propyl oder -butyl, 2,4,6-Trimethylphenylethyl, -propyl oder -butyl, 2,6-Dimethylphenyl- α , α -dimethylethyl, 2,4,6-Trimethylphenyl- α , α -dimethylethyl, Cyclopentyl- oder Cyclohexylmethyl, Cyclopentyl- oder Cyclohexylethyl, Cyclopentyl- oder Cyclohexylpropyl, Cyclopentyl- oder Cyclohexylbutyl, (Methylcyclopentyl)methyl, (Ethylcyclohexyl)methyl oder -ethyl, (Butylcyclopentyl)methyl, (Propylcyclohexyl)methyl oder -ethyl.
 In α -Position tertäres C₄-C₆-Alkyl ist beispielsweise t-Butyl, 1,1-Dimethylprop-1-yl, 1,1,2-Trimethylprop-1-yl oder 1,1-Dimethylbut-1-yl, vorzugsweise t-Butyl.
- Sind etwaige Substituenten C₃-C₈-Cycloalkyl, so stehen sie z.B. für Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl,
 20 Cycloheptyl und Cyclooctyl, insbesondere für Cyclopentyl und Cyclohexyl, bevorzugt Cyclohexyl.
 Mit C₁-C₁₂-Alkyl substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl ist z.B. Methyl-, Dimethyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, t-Butyl-, Octyl-, Dodecylcyclopentyl oder -cyclohexyl.
 Unter C₆-C₂₀-Cycloalkenylalkyl ist beispielsweise Cyclopentenyl-, Cyclohexenyl-, Cyclooctenylmethyl oder -ethyl zu verstehen.
- 25 Mit C₁-C₁₂-Alkyl, Cl, Br, I oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl ist ein- oder mehrfach, besonders ein- bis dreifach, insbesondere ein- oder zweifach, bevorzugt einfach substituiertes Phenyl. Beispiele für solche Reste sind Tolyl, Mesityl, Xylyl, Ethylphenyl, Butylphenyl, Dodecylphenyl, Methoxyphenyl, Dimethoxyphenyl, Ethoxyphenyl, Diethoxyphenyl, Butoxyphenyl, Chlorphenyl, Dichlorphenyl, Trichlorphenyl. Alkyl- und Alkoxy-substituenten am Phenylsubstituenten haben vorzugsweise 1-4 C-Atome.
- 30 Bedeuten R₃, R₄ oder R₅ mit C₁-C₈-Alkylthio, Phenyl oder Phenylthio substituiertes Phenyl, so ist dieses ein- oder mehrfach, besonders ein- bis dreifach, insbesondere ein- oder zweifach, bevorzugt einfach substituiertes Phenyl. Die Substituenten befinden sich in der 3-, 4-, 3,4- oder 3,4,5-Position, bevorzugt in der 4-Position des Phenylrings.
 Stehen etwaige Reste für C₂-C₁₂-Alkenyl, so handelt es sich beispielsweise um lineares oder verzweigtes
 35 C₂-C₁₂-, bevorzugt C₂-C₈-Alkenyl und insbesondere C₂-C₄-Alkenyl. Das Alkenyl kann einfach oder mehrfach ungesättigt sein. Beispiele sind Allyl, Methallyl, 1,1-Dimethylallyl, Butenyl, Hexenyl, Octenyl, 2,5,8-Trimethyl-nona-2,7-dien-5-yl, Undecenyl oder Dodecenyl, bevorzugt Allyl und Methallyl. R₅ als C₂-C₁₂-Alkenyl steht insbesondere für 2,5,8-Trimethyl-nona-2,7-dien-5-yl.
 C₁-C₁₂-Alkoxy ist beispielsweise linear oder verzweigt. Bevorzugt ist C₁-C₈-Alkoxy, insbesondere C₁-C₆-Alkoxy und besonders C₁-C₄-Alkoxy. Beispiele sind Methoxy, Ethoxy und die Isomeren von Propyloxy, Butyloxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, Nonyloxy, Decyloxy, Undecyloxy oder Dodecyloxy. Durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochenes C₂-C₁₂-Alkoxy steht z.B. für eine Gruppe -O-CH₂-OCH₃, -O-CH₂-OC₂H₅, -O-(CH₂-O)_x-CH₃, -O-(CH₂-O)_x-C₂H₅, -O-(CH₂CH₂-O)_x-CH₃ oder -O-(CH₂CH₂-O)_x-C₂H₅, wobei x ein Zahl von 1 bis 20 darstellt. Insbesondere ist durch O-Atome unterbrochenes C₂-C₁₂-Alkoxy -O-CH₂-OCH₃.
- 40 Mit C₅-C₈-Cycloalkyl substituiertes C₁-C₁₂-Alkoxy ist beispielsweise Cyclohexylmethoxy, Cyclopentylmethoxy, Cyclohexylethoxy oder Cyclopentylethoxy, bevorzugt Cyclohexylmethoxy. Mit Phenoxy substituiertes C₁-C₁₂-Alkoxy ist z.B. Phenoxymethoxy, Phenoxyethoxy, Phenoxybutoxy, Phenoxyoctyloxy, bevorzugt Phenoxyethoxy.
- 45 C₃-C₁₂-Cycloalkoxy ist beispielsweise Cyclopropyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclohexyloxy, Cycloheptyloxy, Cyclooctyloxy und Cyclododecyloxy, insbesondere Cyclopentyloxy und Cyclohexyloxy, bevorzugt Cyclohexyloxy. Sind diese Reste mit C₁-C₄-Alkyl substituiert, so sind sie ein- bis vierfach, insbesondere ein- bis dreifach, bevorzugt einfach substituiert. Solche Reste sind beispielsweise Methylcyclohexyloxy, Methylcyclopentyloxy, Dimethylcyclohexyloxy, Ethylcyclohexyloxy, Diethylcyclohexyloxy, Propylcyclohexyloxy oder Butylcyclohexyloxy.
- 50 Mit C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenoxy ist ein- bis vierfach, insbesondere ein- bis dreifach, bevorzugt ein- oder zweifach substituiert. Solche Reste sind z.B. 2,6-Dimethoxyphenoxy, 2,4-Dimethoxyphenoxy, 2,4,6-Trimethoxyphenoxy, 4-Methoxyphenoxy, 2-Methoxyphenoxy, 6-Methoxyphenoxy, 2,6-Diethoxyphenoxy, 2,4-Diethoxyphenoxy, 2-Ethoxyphenoxy, 4-Ethoxyphenoxy, 6-Ethoxyphenoxy, Propoxyphenoxy oder Butoxyphenoxy.

- Mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenoxy ist ein- bis vierfach, insbesondere ein- bis dreifach, bevorzugt ein- oder zweifach substituiert. Solche Reste sind z.B. 2,6-Dimethylphenoxy, 2,4-Dimethylphenoxy, 2,4,6-Trimethylphenoxy, 4-Methylphenoxy, 2-Methylphenoxy, 6-Methylphenoxy, 2,6-Diethylphenoxy, 2,4-Diethylphenoxy, 2-Ethylphenoxy, 4-Ethylphenoxy, 6-Ethylphenoxy, Propylphenoxy oder Butylphenoxy.
- Mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Benzyloxy ist ein- bis vierfach, insbesondere ein- bis dreifach, bevorzugt ein- oder zweifach substituiert. Die Alkyl-Substituenten können sowohl am Methylen, als auch am aromatischen Ring des Benzyloxyrests positioniert sein. Solche Reste sind z.B. 2-Methylbenzyloxy, 4-Methylbenzyloxy, 6-Methylbenzyloxy, 2,4-Dimethylbenzyloxy, 2,6-Dimethylbenzyloxy, 2,6-Diethylbenzyloxy, 2,4-Diethylbenzyloxy, Propylbenzyloxy, Butylbenzyloxy, 1-Methyl-1-phenyl-methoxy, 1,1-Dimethyl-1-phenyl-methoxy oder 1-Methyl-1-(2,6-dimethylphenyl)-methoxy.
- C₂-C₆-Alkenyloxy enthält beispielsweise lineare oder verzweigte Alkenyl-Reste. Bevorzugt ist C₂-C₄-Alkenyloxy. Beispiele sind Allyloxy, Methallyloxy, 1,1-Dimethylallyloxy, Butenyloxy, Hexenyloxy, Octenyloxy, Undecenyloxy oder Dodecenyloxy, bevorzugt Allyloxy und Methallyloxy.
- Sind etwaige Substituenten C₁-C₈-Alkylothio, so handelt es sich beispielsweise um Methylthio, Ethylthio, Isomere von Propylthio, Butylthio, Pentylothio, Hexylthio, Heptylothio oder Octylthio. Bevorzugt ist C₁-C₆-Alkylothio, insbesondere C₁-C₄-Alkylothio; beispielsweise i-Butylthio.
- C₃-C₈-Cycloalkylthio steht für C₃-C₈-Cycloalkyl-S-, wobei die Cycloalkylreste wie oben beschrieben definiert werden bis zur entsprechenden Anzahl der C-Atome. Substituiertes Benzylthio oder Phenylthio kann beispielsweise ein- bis drei-fach, z.B. ein- oder zweifach, insbesondere einfach mit C₁-C₄-Alkoxy und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein. Beispiele dafür sind (4-Methyl)-, (2,4-Dimethyl)-, (2,4,6-Trimethyl)-, (4-Methoxy)-, (2,4-Dimethoxy)-, (2,4,6-Trimethoxy)-, (4-Ethoxy)-, (2,4-Diethoxy)-, (2,4,6-Trimethoxy)-, (4-Methoxy-2-methyl)-, (2,4-Dimethoxy-6-methyl)-, (4-Ethoxy-2-methyl)-, (2,4-Diethoxy-6-methyl)-benzylthio oder -phenylthio.
- Halogen steht Chlor, Brom oder Iod, insbesondere Chlor oder Brom, bevorzugt Chlor.
- Bilden die beiden R₉ in -N(R₉)₂ zusammen mit dem N-Atom, an welches sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Heterozyklus, der neben dem N-Atom noch weitere N-, O- oder S-Atome enthalten kann, so können diese Ringe gesättigt oder vorzugsweise ungesättigt sein. Es handelt sich dabei beispielsweise um Pyrryl, Dimethylpyrryl, Piperidinyl, Morpholinyl, Piperazinyl, 4-Methylpiperazinyl, Diazolyl, Thienyl, Thiazolyl, Imidazolyl oder Oxazolyl Reste.
- N(C₁-C₄-Alkyl)₂ bedeutet z.B. Dimethylamino, Diethylamino, Dipropylamino, Dibutylamino oder Methylmethylethylamino, insbesondere Dimethylamino.
- R₅ ist z.B. C₁-C₁₂-Alkyl, bevorzugt C₁-C₈-, z.B. C₁-C₆-, insbesondere C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, insbesondere Cyclohexyl oder Cyclopentyl, oder R₅ ist Adamantyl.
- Ist R₆ beispielsweise mit -NR₈R₉ substituiertes Phenyl, so sind R₈ und R₉ bevorzugt identisch und C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl.
- R₁₀ als substituiertes Phenyl ist ein- oder mehrfach, besonders ein- bis dreifach, insbesondere ein- oder zweifach, bevorzugt einfach substituiertes Phenyl. Beispiele für solche Reste sind Toly, Mesityl, Xylyl, Ethylphenyl, Butylphenyl, Dodecylphenyl, Methoxyphenyl, Dimethoxyphenyl, Ethoxyphenyl, Diethoxyphenyl, Butoxyphenyl, Chlorphenyl, Dichlorphenyl, Trichlorphenyl, Morpholinophenyl und Dimethylaminophenyl. Alkylsubstituenten am Phenylsubstituenten haben vorzugsweise 1-4 C-Atome.
- Die Verbindungen der Formel I werden allgemein durch Umsetzung eines Titanocendihalogenids mit dem Rest Q in Gegenwart einer starken Base hergestellt:



- R₁, Q und n haben die Bedeutungen wie in Anspruch 1 definiert. Y steht für Chlor, Brom oder Iod, T für Wasserstoff oder Brom.
- Titanocene mit Y = CN oder SCN werden durch Substitutionsreaktionen aus dem entsprechenden Titanocen mit Y = Cl hergestellt.
- Titanocene mit Y = -O-CO-CH₃, -O-CO-Phenyl oder -O-SO₂-CH₃ werden analog der im US-A-4,713,401 für fluorhaltige Titanocene beschriebenen Methode hergestellt.
- Die Verbindungen der Formel I (3), die als Q den Pyrimidinrest enthalten, werden beispielsweise durch Umsetzung von einem Titanocendihalogenid (1) mit einem substituierten Pyrimidin (2) in Gegenwart einer starken Base hergestellt.



(n, R₁, R₃, R₄ und R₅ haben die in den Ansprüchen angegebenen Bedeutungen, T steht für Wasserstoff oder Br, Y ist Cl, Br oder I.)

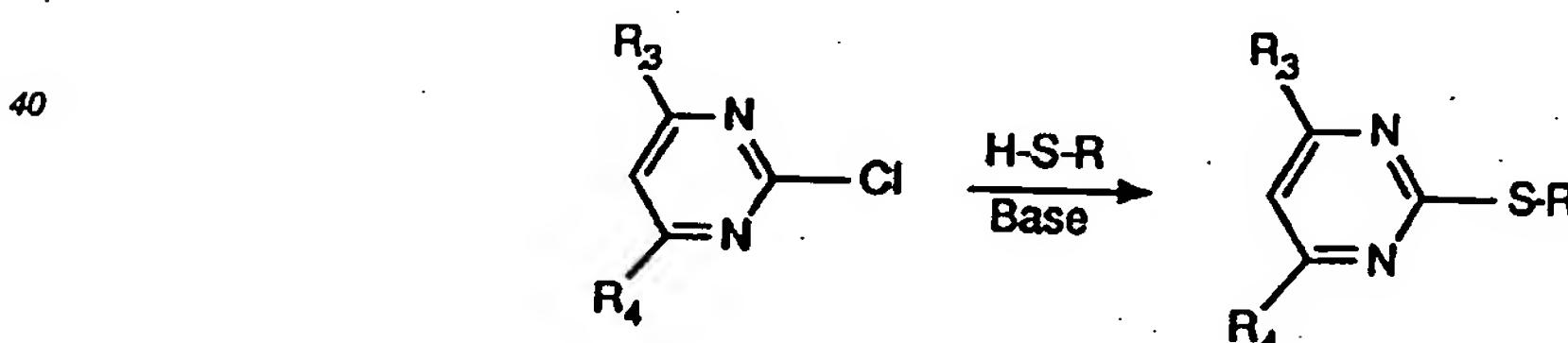
Solche Reaktionen sind beispielsweise im J. Chem. Soc. (1965), 6695 von M.D. Mehta, D. Miller und M.F. Mooney beschrieben worden. Weitere Hinweise für solche Reaktionen sind D.J. Brown, The Pyrimidines Suppl. 1, 159 oder Suppl. 2, 219, Interscience publishers, John Wiley & Sons, New York-London, 1962, zu entnehmen.
In den oben beschriebenen Umsetzungen können als Basen auch beispielsweise s-Butyllithium, t-Butyl-lithium oder Magnesiummetall verwendet werden

Bei der Herstellung der Titanocene mit Tris-ether-pyrimidin-Resten (R_3 , R_4 und $R_5 = -OR$) ist zu beachten,
dass in der Verbindung (2) $T=Br$ sein muss, da das entsprechende unbromierte Tris-ether-pyrimidin durch Bu-
tyllithium nicht direkt deprotoniert wird. Das entsprechende Pyrimidin wird also vor der Umsetzung mit Butyl-
lithium und dem $(R_1)_2TiY_2$ in 5-Stellung bromiert. (Vgl. J. Chem. Soc. 1965, 5467-73)

25 Im US-A-5 075 467 ist ein Verfahren zur Herstellung von fluorierten Titanocenen beschrieben, worin ein Titanocendihalogenid mit einem fluorierten und gegebenenfalls noch zusätzlich substituierten Phenyl in Gegenwart von Lithiumamid bei -30 bis +25°C umgesetzt wird. Es ist z.B. auch möglich die erfindungsgemässen Verbindungen analog zu diesem Verfahren herzustellen.

30 Die Pyrimidin-Verbindungen (2) können zum Beispiel durch Chlorierung von Barbitursäure mit POCl_3 und anschliessender Umsetzung mit Natriumalkoholaten erhalten werden. Auf diese Weise können durch Wählen der entsprechenden Stöchiometrie und Reaktionsbedingungen sowohl die Di-chlor-mono-ether-, die Mono-chlor-di-ether- als auch die Tris-ether-Verbindungen erhalten werden. (Vgl. J. Baddiley and A. Tapham, J. Chem. Soc. 1944, 679 und D.J. Brown, The Pyrimidines, Kapitel IV, 202, Interscience publishers, John Wiley & Sons, New York-London, 1962). Die Synthese von 4,6-Dichlor-2-aryl-pyrimidinen ist z.B. von J. A. Hendry und R. F. Homer im J. Chem. Soc. (1952), 328-333 beschrieben.

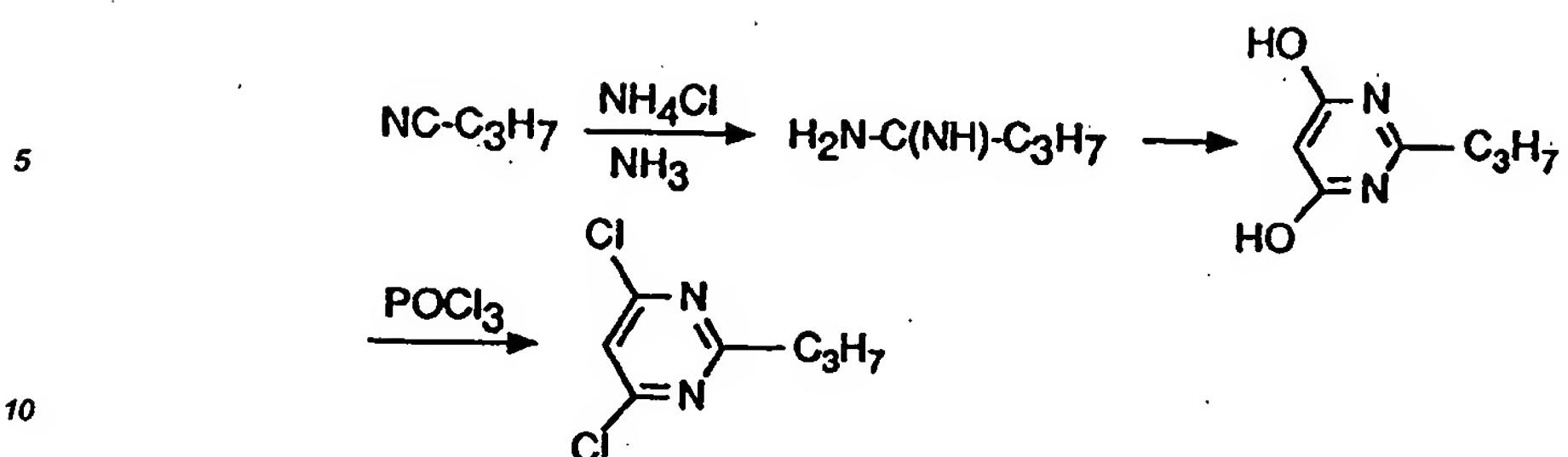
35 Die Verbindungen (2) mit Thioether-Resten werden durch Umsetzung der entsprechenden chlorsubstituierten Pyrimidine mit den entsprechenden Mercaptanen in Gegenwart einer Base, vorzugsweise Natriumhydrid, hergestellt. Ein Beispiel für die Herstellung einer solchen Verbindung mit dem Thioether-Rest in 2-Stellung:



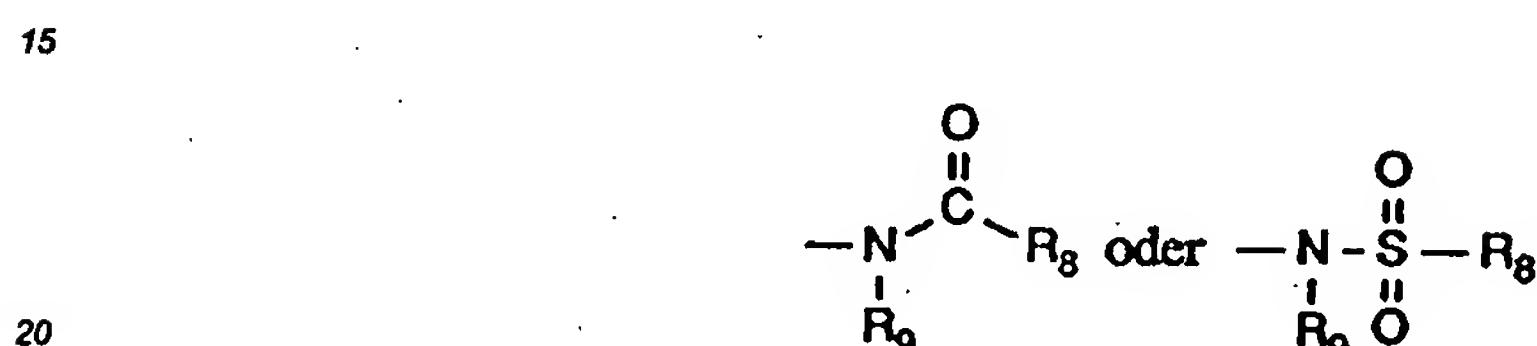
R_3 und R_4 haben die oben angegebene Bedeutung, R steht für C₁-C₈-Alkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Benzyl oder Phenyl.

Die entsprechenden Verbindungen mit Sulfonrest werden beispielsweise aus den oben beschriebenen Alkylthioether-Verbindungen durch Oxidation mit CrO_3 .

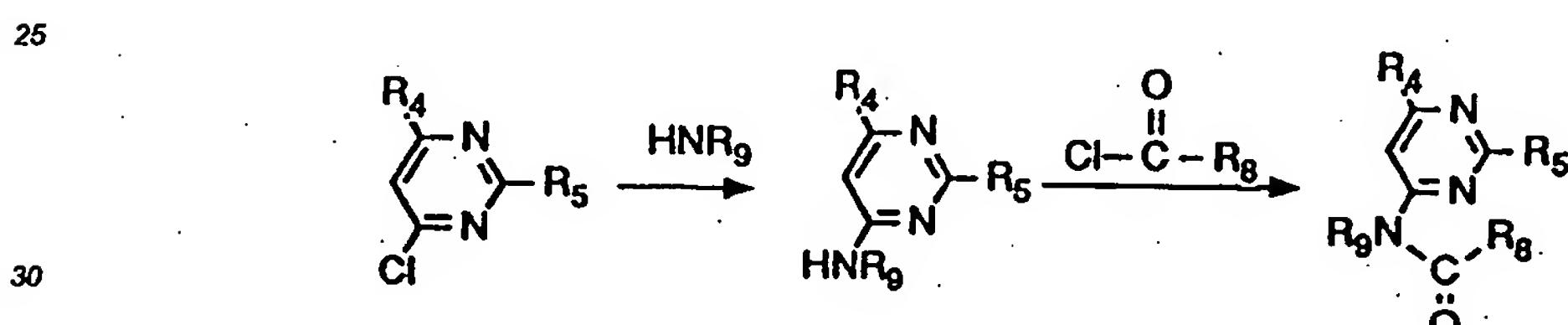
2-Alkylpyrimidine können z.B. aus Alkylnitriilen über die Stufe der Alkylamidine nach der von D.J. Brown im Australian J. Chem., (1977) 30, 1785-1791 beschriebenen Methode hergestellt werden



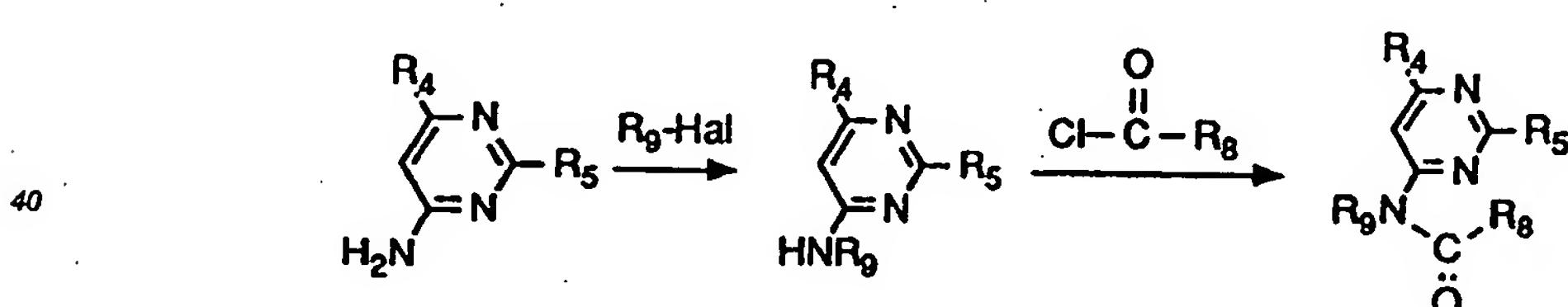
Die Herstellung der Pyrimidine mit



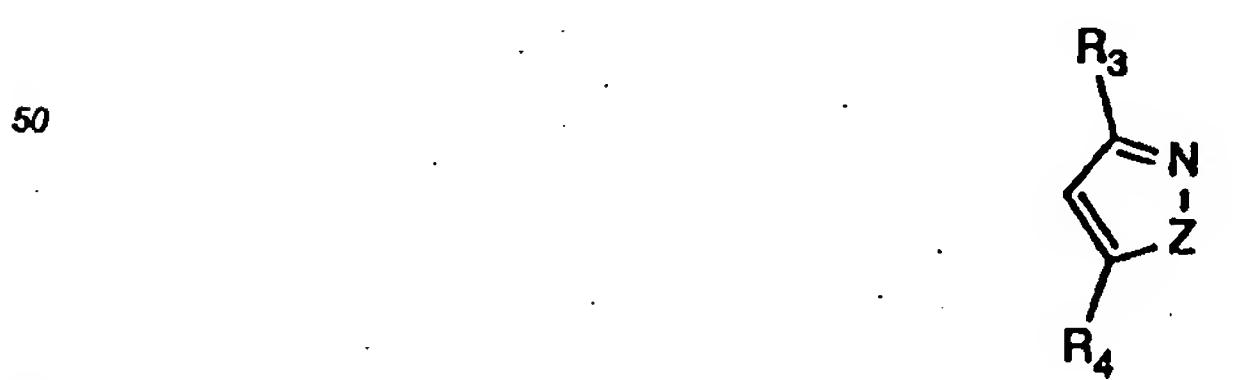
Substituenten erfolgt beispielsweise durch Umsetzung eines chlorierten Pyrimidins mit einem sekundären Amin und anschliessender N-Acylierung



Eine andere Möglichkeit ist beispielsweise von einem Aminopyrimidin auszugehen. Dieses wird zunächst alkaliert und anschliessend acyliert.



45 (Hal steht für Halogen, die Reste R₄, R₅, R₈ und R₉ haben die zuvor angegebene Bedeutung.) Die Herstellung chlorierter Pyrimidine oder von Aminopyrimidinen ist allgemein bekannt. Die Herstellung von Fünfringen mit zwei Heteroatomen



worin R_3 , R_4 und Z die oben angegebene Bedeutung haben, ist in der Fachwelt allgemein bekannt und einer Vielzahl von Veröffentlichungen zu entnehmen, wie beispielsweise den J. Chem. Soc. C (1968), 466; Synthetic Commun. 20 (1990), 3213-3218; Izv. Akad. Nauk, SSSR, Ser. Khim. (1990) 3, 640, 645; Bull. Chem. Soc. Jpn (1991) 2, 719-20; Synthetic Comm. 20 (1990), 3161-3166; Synthetic Comm. 20 (1990), 2799-2804; J. Chem.

Soc., Chem. Comm. (1991), 17-18; Can. J. Chem. 69 (1991), 625-631; Advances in Heterocyclic Chemistry (1979) 25, 154, 159, 171; J. Chem. Soc. C (1968), 172; Chem. Pharm. Bulletin 16 (1968), 148 oder den Uebersichtsartikeln von A.N. Kost und I.J. Grandberg in Advances in Heterocyclic Chemistry (1966) 6, 370ff; B.J. Wakefield und D.J. Wright in Advances in Heterocyclic Chemistry (1979) 25, 148ff oder K.R.H. Wooldridge Advances in Heterocyclic Chemistry (1972) 14, 12, 20, 29.

Die Edukte (IV) zw Herstellung von Verbindungen der Formel II, worin X -O- oder -S- bedeutet, können beispielsweise durch Umsetzung von 2 Aequivalenten eines substituierten Pyrimidins mit einem Aequivalent Allylendiol bzw. -thiol in Gegenwart von 2 Aequivalenten Base hergestellt werden:

10

15

20

25

30

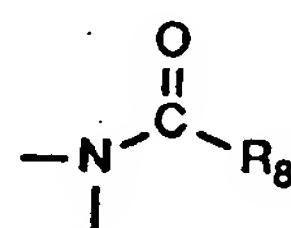
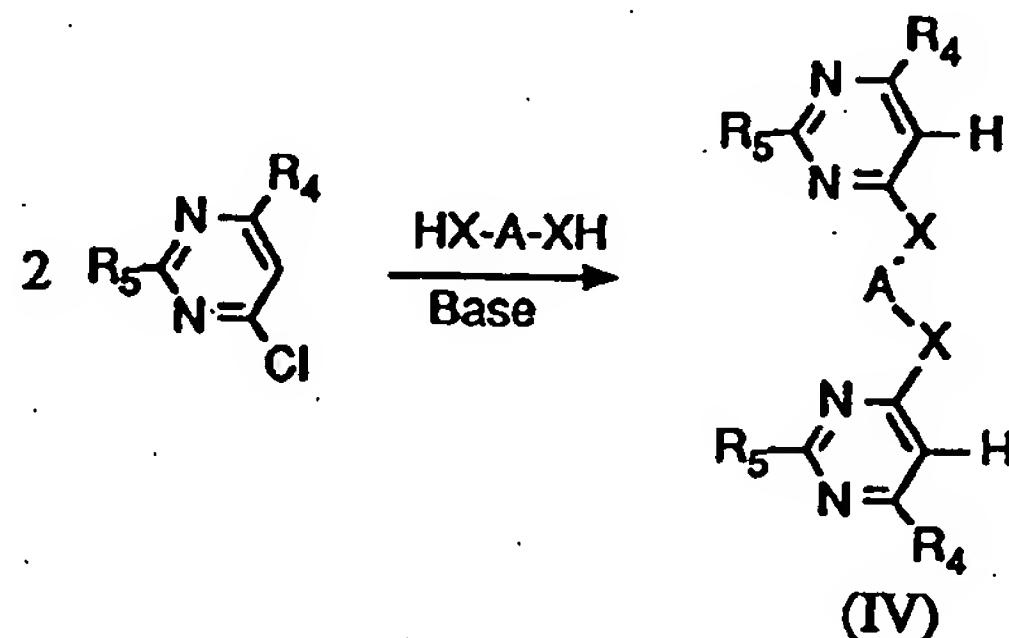
35

40

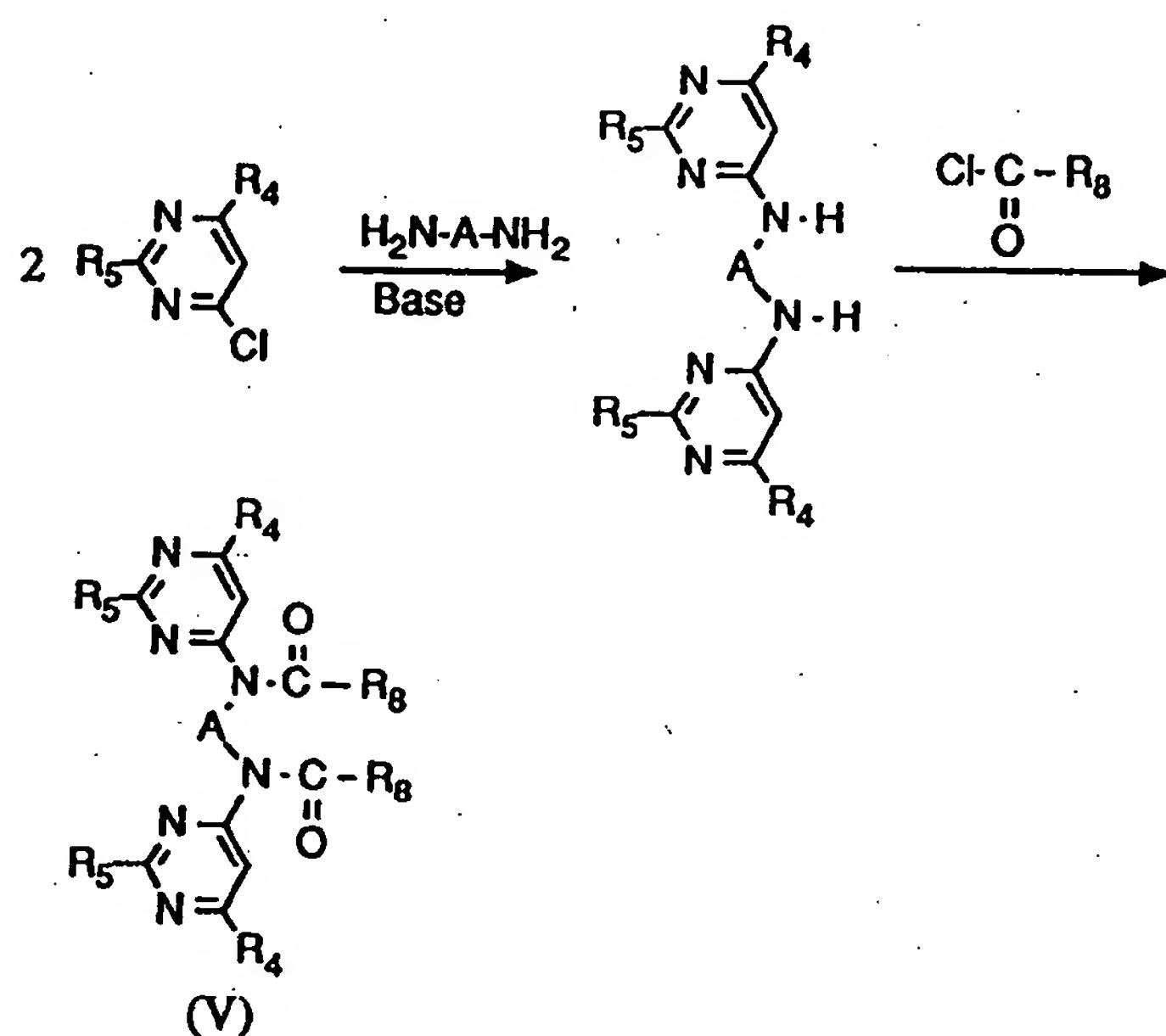
45

50

55



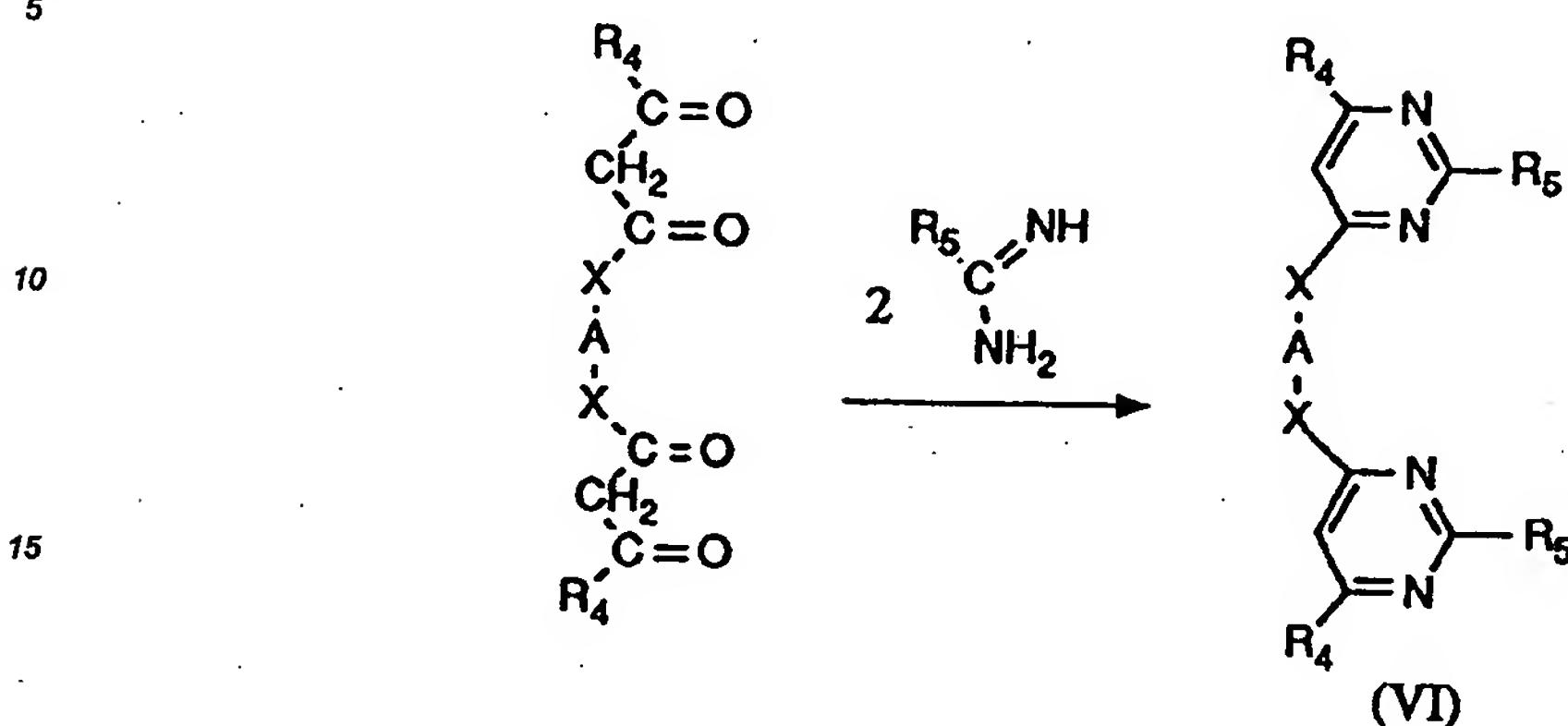
bedeutet, können beispielsweise durch Umsetzung von 2 Aequivalenten eines substituierten Pyrimidins mit einem Aequivalent des entsprechenden Bis-Aminoalkylen in Gegenwart von 2 Aequivalenten Base und anschliessender Acylierung erhalten werden:



Die Edukte (VI) zw Herstellung von Verbindungen der Formel II, worin X Methylen, Ethylen, oder eine direkte

Bindung bedeutet, erfolgt z.B. durch Reaktion eines Äquivalents des entsprechenden Tetraketons mit zwei Äquivalenten eines Amidins:

5



10

15

20

25

30

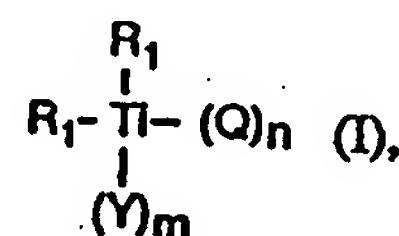
35

40

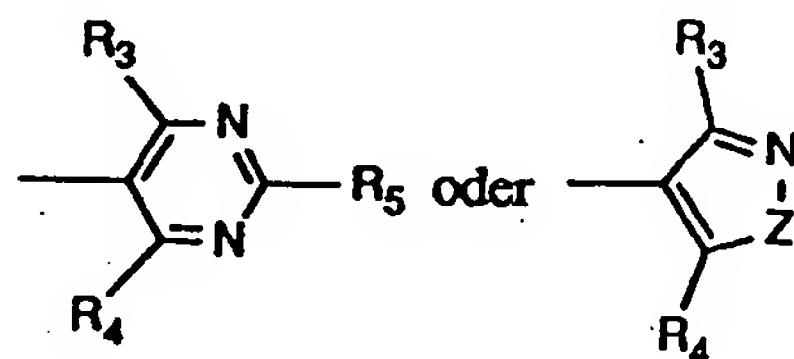
45

50

55



Die Verbindungen der Formeln II werden dann analog zu den Verbindungen der Formel I durch Reaktion mit (R₁)₂TiY₂ hergestellt, indem das jeweilige verwendete Pyrimidin durch die entsprechende Verbindung der Formel IV, V bzw. VI ersetzt wird. Die Reaktanden werden dabei zweckmäßig im Verhältnis 1:1 eingesetzt. Interessant sind auch Verbindungen



worin, beide R₁ unabhängig voneinander Cyclopentadienyl[⊖], Indenyl[⊖] oder 4,5,6,7-Tetrahydroindenyl[⊖] bedeuten, wobei diese Reste unsubstituiert oder durch C₁-C₁₈-Alkyl oder -Alkoxy, C₂-C₁₈-Alkenyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkyl-C₅-C₈-cycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, mit Phenyl substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, -Si(R₂)₃, Ge(R₂)₃, Cyano, Cl, Br oder I substituiert sind und beide R₂ unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C₁-C₈-Alkyl substituiertes Phenyl oder Benzyl bedeutet, Q für einen Rest

steht,

Z für -NR₁₀⁺, -O- oder -S- steht,

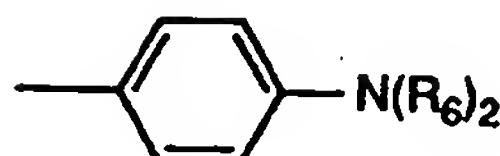
Y Cl, Br, I, CN, SCN oder -O-SO₂-CH₃ bedeutet

n 1 oder 2 ist,

m 0 oder 1 ist, wobei die Summe von n und m 2 sein muss,

R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, Cl, Br, I, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkoxy oder Phenyl substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C₁-C₁₂-Alkyl, Cl, Br, I, C₁-C₈-Alkylothio, -NR₆R₉ oder C₁-C₁₀-Alkoxy substituiertes Phenyl, Pyrryl, Furyl, Thienyl, Imidazolyl oder Pyridyl sind, oder R₃, R₄ und R₅ unsubstituiertes C₂-C₁₂-Alkenyl oder

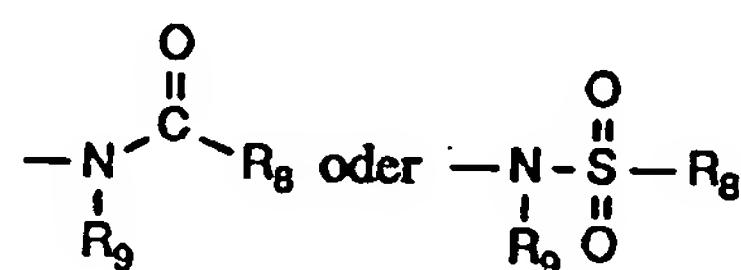
C₂-C₁₂-Alkenyl, welches mit unsubstituiertem oder mit C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylothio, Cl, Br oder I substituiertem Phenyl oder



5

- substituiert ist, bedeuten, oder R₃, R₄ und R₅ unsubstituiertes oder mit C₅-C₈-Cycloalkyl substituiertes C₁-C₁₂-Alkoxy, durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochenes C₂-C₁₂-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₁₂-Cycloalkoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Benzyloxy, Tetrahydrofurfuryloxy, C₂-C₆-Alkenyloxy, -O-Si-(R₇)₃, C₁-C₈-Alkylthio, C₃-C₈-Cycloalkythio, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Benzylothio, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Thiophenyl, -S(O)R₈, -SO₂R₈,

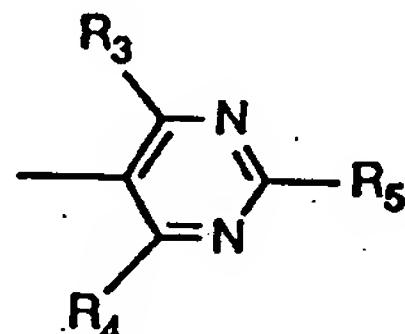
10



15

- bedeuten, wobei R₃ und R₄ nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten, und im Rest

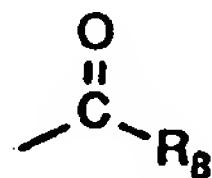
20



25

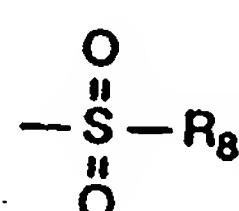
- mindestens ein Rest R₃ oder R₄ unsubstituiertes oder mit C₅-C₈-Cycloalkyl substituiertes C₁-C₁₂-Alkoxy, durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochenes C₂-C₁₂-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₁₂-Cycloalkoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Benzyloxy, Tetrahydrofurfuryloxy oder C₂-C₆-Alkenyloxy bedeutet,
- und im Falle, dass Z-NR₁₀ ist, R₃ und R₄ Cl, Br oder I darstellen,
beide R₆ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl oder C₂-C₁₀-Alkenyl bedeuten oder beide R₆ zusammen mit dem N-Atom, an welches sie gebunden sind einen Morpholino-Rest bilden,
R₇ für C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C₁-C₆-Alkyl substituiertes Phenyl steht,
R₈ unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl oder in α -Position tertäres C₄-C₆-Alkyl darstellt,
- 40 R₉ unsubstituiertes oder mit Phenyl, C₇-C₁₂-Alkylphenyl, C₅-C₈-Cycloalkyl oder C₁-C₄-Alkyl-C₅-C₈-cycloalkyl substituiert C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₅-C₈-Cycloalkyl, C₆-C₂₀-Cycloalkenylalkyl, unsubstituiertes oder mit C₁-C₁₂-Alkyl substituiertes Phenyl, einen Rest

45



oder

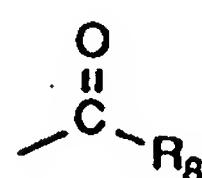
50



55

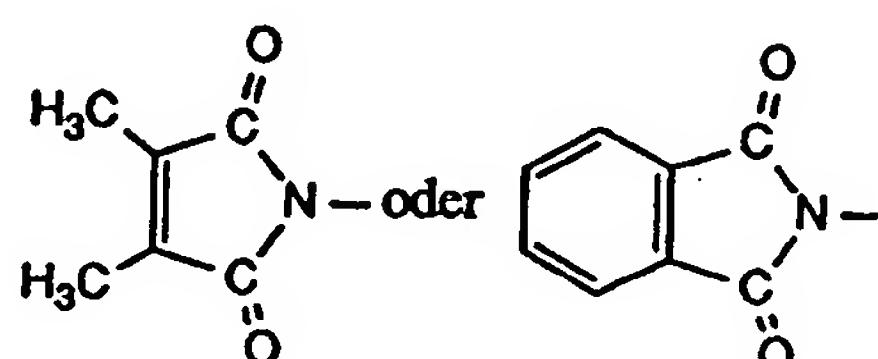
- bedeutet, wobei ausserdem in -N(R₉)₂ beide R₉ gleich oder verschieden sind und die beiden R₉ zusammen mit dem N-Atom, an welches sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Heterozyklus, der neben dem N-Atom noch weitere N-, O- oder S-Atome enthalten kann, bilden können, oder, falls beide Reste R₉ für eine Gruppe

5



stehen, die beiden R_9 zusammen mit dem N-Atom, an welches sie gebunden sind, einen Rest

10



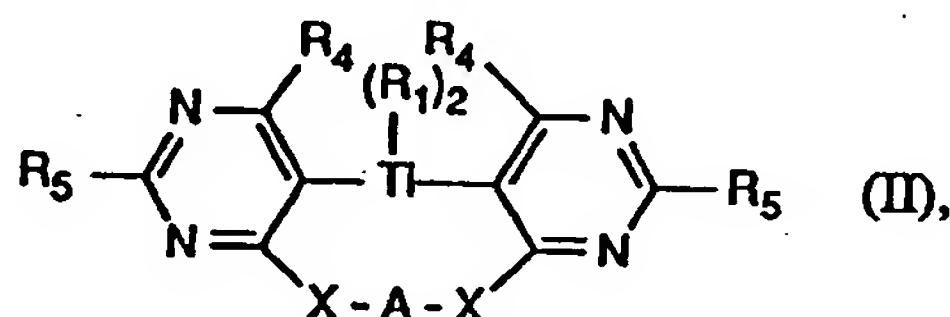
15

bilden, R_{10} die gleichen Bedeutungen wie R_9 hat,
und

wenn $n = 2$ ist, die Formel I auch Verbindungen der Formel II umfasst,

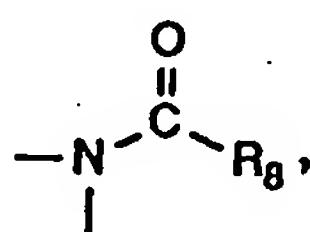
20

25



30

35



Methylen oder Ethylen bedeutet,

A für $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkylen}$ steht, oder -X-A-X- für eine direkte Bindung steht.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formeln I und II, worin beide R_1 unabhängig voneinander unsubstituiertes oder durch $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$ oder -Alkoxy, $\text{C}_2\text{-C}_{18}\text{-Alkenyl}$, - $\text{Si}(\text{R}_2)_3$ oder Cl, Br, I, insbesondere $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$, substituiertes Cyclopentadienyl $^\ominus$ bedeuten.

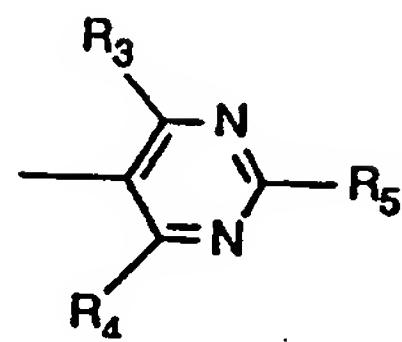
Weitere interessante Verbindungen der Formeln I und II sind solche, worin R_3 und R_5 für unsubstituiertes oder mit $\text{C}_5\text{-C}_8\text{-Cycloalkyl}$ oder Phenoxy substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkoxy}$, durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochenes $\text{C}_2\text{-C}_{12}\text{-Alkoxy}$, unsubstituiertes oder mit $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ substituiertes $\text{C}_3\text{-C}_{12}\text{-Cycloalkoxy}$, unsubstituiertes oder mit $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$ oder/und $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ substituiertes Phenoxy, unsubstituiertes oder mit $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ substituiertes Benzyloxy, Tetrahydrofuryloxy oder $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-Alkenyloxy}$ stehen.

Insbesondere sind solche Verbindungen bevorzugt, worin R_3 und R_5 für unsubstituiertes oder mit Cyclohexyl oder Phenoxy substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkoxy}$, durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochenes $\text{C}_2\text{-C}_{12}\text{-Alkoxy}$, unsubstituiertes oder mit $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ substituiertes $\text{C}_5\text{-C}_8\text{-Cycloalkoxy}$, unsubstituiertes oder mit $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$ substituiertes Phenoxy, unsubstituiertes oder mit $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ substituiertes Benzyloxy, Tetrahydrofuryloxy oder $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-Alkenyloxy}$ stehen.

Interessant sind auch solche Verbindungen der Formeln I und II, worin R_5 $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkylthio}$, $\text{C}_3\text{-C}_8\text{-Cycloalkylthio}$, unsubstituiertes oder mit $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ oder/und $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$ substituiertes Benzyllthio, unsubstituiertes oder mit $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ oder/und $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$ substituiertes Phenylthio, - $\text{S}(\text{O})\text{R}_8$ oder - SO_2R_8 , insbesondere $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkylthio}$, bedeutet.

Insbesondere sind solche Verbindungen interessant, worin Q für einen Rest

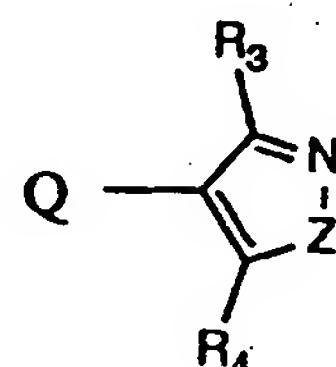
5



steht.

- 10 Ausserdem bevorzugt sind die Verbindungen, worin R₄ Cl, Br oder I, insbesondere Cl bedeutet. Weitere bevorzugte Verbindungen der Formel I sind die, worin n = 2 und m = 0 ist. Interessant sind ausserdem Verbindungen der Formel I, worin n und m 1 sind. Ausserdem bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin Y Cl, Br oder I, insbesondere Cl, ist. Andere bevorzugte Verbindungen sind solche, worin R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder mit C₅-C₈-Cycloalkyl oder Phenoxy substituiertes C₁-C₁₂-Alkoxy, durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochenes C₂-C₁₂-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₁₂-Cycloalkoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkoxy oder/und C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Benzyloxy, Tetrahydrofuryloxy oder C₂-C₆-Alkenyloxy stehen. In weiteren interessanten Verbindungen der Formeln I und II bedeutet R₅ Phenyl, Pyrryl, Furyl, Thienyl, Imidazolyl, Pyridyl, Naphthyl, Anthryl, Phenanthryl oder Biphenylyl bedeuten, wobei die Reste Phenyl, Pyrryl, Furyl, Thienyl, Imidazolyl, Pyridyl, Naphthyl, Anthryl, Phenanthryl oder Biphenylyl unsubstituiert oder mit C₁-C₁₂-Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cl, Br, I, C₁-C₈-Alkylthio, -NR₈R₉, Phenyl, Phenylthio oder C₁-C₁₀-Alkoxy substituiert sind. Andere wichtige Verbindungen sind die, worin R₃ unsubstituiertes oder mit C₅-C₈-Cycloalkyl oder Phenoxy substituiertes C₁-C₁₂-Alkoxy, durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochenes C₂-C₁₂-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₁₂-Cycloalkoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkoxy oder/und C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Benzyloxy, Tetrahydrofuryloxy oder C₂-C₆-Alkenyloxy bedeutet, R₄ für Cl steht und R₅ C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl oder Adamantyl ist. Ebenfalls interessant sind die Verbindungen, worin R₃ unsubstituiertes oder mit C₅-C₈-Cycloalkyl oder Phenoxy substituiertes C₁-C₁₂-Alkoxy, durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochenes C₂-C₁₂-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₁₂-Cycloalkoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkoxy oder/und C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Benzyloxy, Tetrahydrofuryloxy oder C₂-C₆-Alkenyloxy bedeutet, R₄ für Cl steht und R₅ C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl oder Adamantyl ist. Insbesondere hervorzuheben sind Verbindungen der Formel I, worin Y Cl, -O-CO-CH₃ oder -O-CO-Phenyl ist, R₃ unsubstituiertes oder mit C₅-C₈-Cycloalkyl oder Phenoxy substituiertes C₁-C₁₂-Alkoxy, durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochenes C₂-C₁₂-Alkoxy, C₅-C₈-Cycloalkoxy, Benzyloxy, Tetrahydrofuryloxy oder Cl bedeutet, R₄ die für R₃ definierten Bedeutungen hat und zusätzlich Wasserstoff ist und R₅ die für R₃ gegebenen Bedeutungen hat und zusätzlich Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₈-Alkylthio, Pyrryl, unsubstituiertes oder mit Cl, C₁-C₁₀-Alkoxy, Phenyl, C₁-C₈-Alkylthio, Phenylthio oder -NR₈R₉ substituiertes Phenyl ist und R₁₀ für Phenyl steht. Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I. Hervorzuheben sind auch Verbindungen der Formel I, worin

55

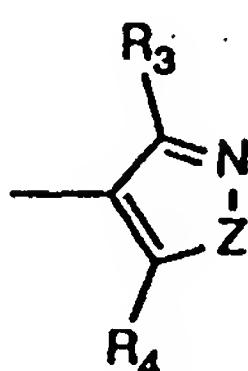


bedeutet.

Bevorzugte Verbindungen der Formel I, worin Q für

5

10



steht, sind die, worin

R₃ und R₄ Cl bedeuten,

15 Z für -NR₁₀- steht und

R₁₀ unsubstituiertes oder mit Cl, Br, I, NO₂, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylthio, Phenylthio, Morpholino oder -N(C₁-C₄-Alkyl)₂ substituiertes Phenyl darstellt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln I und II können, bedingt durch bestimmte Substituenten, in mehreren verschiedenen Konformeren vorliegen. Die Erfindung umfasst alle entstehenden Konformere.

Erfindungsgemäß können die Verbindungen der Formel I und II als Photoinitiatoren für die Photopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen bzw. Gemischen, die solche Verbindungen enthalten, verwendet werden.

Diese Verwendung kann auch in Kombination mit einem anderen Photoinitiator und/oder anderen Additiven erfolgen.

Die Erfindung betrifft daher auch photopolymerisierbare Zusammensetzungen, enthaltend

(a) mindestens eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung und

(b) als Photoinitiator mindestens eine Verbindung der Formel I oder II

wobei die Zusammensetzung ausserdem noch einen anderen Photoinitiator (c) und/oder andere Additive enthalten kann.

Als Photoinitiator (c) kommen beispielsweise solche vom Typ der Titanocene, welche nicht der Formel I oder II entsprechen, Benzoinalkylether, Benzophenone, Benzilketale, 4-Aroyl-1,3-dioxolane, Dialkoxyacetophenone, α-Hydroxy- oder α-Aminoacetophenone, α-Hydroxycycloalkylphenylketone, Mono- oder Bisacylphosphinoxide, oder Mischungen davon, in Frage.

35 Mischungen solcher Photoinitiatoren (c) mit Titanocenen sind beispielsweise in der EP-A-242 330 und dem US Patent 4,960,746 beschrieben. Die erfindungsgemäßen neuen Titanocene der Formeln I und II können ebenfalls in den dort beschriebenen Mischungen als Titanocenkomponente verwendet werden.

Enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zusätzlich zum Photoinitiator (b) noch einen oder mehrere weitere Photoinitiatoren (c), so kann das Gewichtsverhältnis der beiden Komponenten (c):(b) z.B. von 1:1 bis 30:1, bevorzugt von 5:1 is 15:1 betragen.

40 Die ungesättigten Verbindungen können eine oder mehrere olefinische Doppelbindungen enthalten. Sie können niedermolekular (monomer) oder höhermolekular (oligomer) sein. Beispiele für Monomere mit einer Doppelbindung sind Alkyl- oder Hydroxalkyl-acrylate oder -methacrylate, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Butyl-, 2-Ethylhexyl- oder 2-Hydroxyethylacrylat, Isobornylacrylat, Methyl- oder Ethylmethacrylat. Interessant sind 45 auch Silicon-acrylate. Weitere Beispiele sind Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, N-substituierte (Meth)acrylamide, Vinylester wie Vinylacetat, Vinylether wie Isobutylvinylether, Styrol, Alkyl- und Halogenstyrole, N-Vinylpyrrolidon, Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid.

Beispiele für Monomere mit mehreren Doppelbindungen sind Ethylenglykol-, Propylen-glykol-, Neopentylglykol-, Hexamethylenglykol- oder Bisphenol-A-diacrylat, 4,4'-Bis(2-acryloyloxyethoxy)diphenylpropan, Trimethylolpropan-triacrylat, Pentaerythrit-triacrylat oder -tetraacrylat, Vinylacrylat, Divinylbenzol, Divinylsuccinat, Diallylphtalat, Triallylphosphat, Triallylisocyanurat oder Tris-(2-acryloylethyl)isocyanurat.

50 Beispiele für höhermolekulare (oligomere) mehrfach ungesättigte Verbindungen sind acrylierte Epoxidharze, acrylierte oder Vinylether- oder Epoxy-Gruppen enthaltende Polyester, Polyurethane und Polyether.

Weitere Beispiele für ungesättigte Oligomere sind ungesättigte Polyesterharze, die meist aus Maleinsäure, Phthalsäure und einem oder mehreren Diolen hergestellt werden und Molekulargewichte von etwa 500 bis 3000 besitzen. Daneben können auch Vinylether-Monomere und -Oligomere, sowie maleat-terminierte Oligomere mit Polyester-, Polyurethan-, Polyether-, Polyvinylether- und Epoxidhauptketten eingesetzt werden. Insbesondere Kombinationen von Vinylethergruppen tragenden Oligomeren und Polymeren, wie sie in der WO

90/01512 beschrieben sind, sind gut geeignet. Aber auch Copolymeren aus Vinylether und Maleinsäure funktionalisierten Monomeren kommen in Frage. Solche ungesättigten Oligomere kann man auch als Prepolymere bezeichnen.

5 Besonders geeignet sind z.B. Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und Polyolen oder Polyepoxiden, und Polymere mit ethylenisch ungesättigten Gruppen in der Kette oder in Seitengruppen, wie z. B. ungesättigte Polyester, Polyamide und Polyurethane und Copolymeren hiervon, Polybutadien und Butadien-Copolymeren, Polyisopren und Isopren-Copolymeren, Polymere und Copolymeren mit (Meth)Acrylgruppen in Seitenketten, sowie Mischungen von einem oder mehreren solcher Polymeren.

10 Beispiele für ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Zimtsäure, ungesättigte Fettsäuren wie Linolensäure oder Oelsäure. Bevorzugt sind Acryl- und Methacrylsäure.

15 Als Polyole sind aromatische und besonders aliphatische und cycloaliphatische Polyole geeignet. Beispiele für aromatische Polyole sind Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)-propan, sowie Novolake und Resole. Beispiele für Polyepoxide sind solche auf der Basis der genannten Polyole, besonders der aromatischen Polyole und Epichlorhydrin. Ferner sind auch Polymere und Copolymeren, die Hydroxylgruppen in der Polymerkette oder in Seitengruppen enthalten, wie z.B. Polyvinylalkohol und Copolymeren davon oder Polymethacrylsäurehydroxyalkylester oder Copolymeren davon, als Polyole geeignet. Weitere geeignete Polyole sind Oligoester mit Hydroxylendgruppen.

20 20 Beispiele für aliphatische und cycloaliphatische Polyole sind Alkylendiole mit bevorzugt 2 bis 12 C-Atomen, wie Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Octandiol, Dodecandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykole mit Molekulargewichten von bevorzugt 200 bis 1500, 1,3-Cyclopentandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan, Glycerin, Tris-(β -hydroxyethyl)amin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Sorbit.

25 Die Polyole können teilweise oder vollständig mit einer oder verschiedenen ungesättigten Carbonsäuren verestert sein, wobei in Teilestern die freien Hydroxylgruppen modifiziert, z.B. verethert oder mit anderen Carbonsäuren verestert sein können.

Beispiele für Ester sind:

30 Trimethylolpropantriacrylat, Trimethylolethantriacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethylolethan-trimethacrylat, Tetramethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat, Pentaerythritdiacrylat, Pentaerythrittriacrylat, Pentaerythrittetraacrylat, Dipentaerythritdiacrylat, Dipentaerythrittriacrylat, Dipentaerythrittetraacrylat, Dipentaerythritpentaacrylat, Dipentaerythrithexaacrylat, Tripentaerythritoctaacrylat, Pentaerythritdimethacrylat, Pentaerythrittrimethacrylat, 35 Dipentaerythritdimethacrylat, Dipentaerythrittetramethacrylat, Tripentaerythritoctamethacrylat, Pentaerythritdiitaconat, Dipentaerythritrisitaconat, Dipentaerythritpentaitaconat, Dipentaerythrithexaitaconat, Ethylenglykoldiacrylat, 1,3-Butandioldiacrylat, 1,3-Butandioldimethacrylat, 1,4-Butandioldiitaconat, Sorbitriacrylat, Sorbittetraacrylat, Pentaerythrit-modifiziert-triacrylat, Sorbittetramethacrylat, Sorbitpentaacrylat, Sorbithexaacrycrylat, Oligoesteracrylate und -methacrylate, Glycerindi- und -triacrylat, 1,4-Cyclohexandiacrylat, Bisacrylate und Bismethacrylate von Polyethylenglykol mit Molekulargewicht von 200 bis 40 1500, oder Gemische davon.

Als Komponente (a) sind auch die Amide gleicher oder verschiedener ungesättigter Carbonsäuren von aromatischen, cycloaliphatischen und aliphatischen Polyaminen mit bevorzugt 2 bis 6, besonders 2 bis 4 Aminogruppen geeignet. Beispiele für solche Polyamine sind Ethyldiamin, 1,2- oder 1,3-Propyldiamin, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butylen-diamin, 1,5-Pentylendiamin, 1,6-Hexylendiamin, Octylendiamin, Dodecylendiamin, 1,4-Diaminocyclohexan, Isophorondiamin, Phenylendiamin, Bisphenylendiamin, Di- β -aminoethylether, Diethylenetriamin, Triethylentetramin, Di-(β -aminoethoxy)- oder Di-(β -aminopropoxy)ethan. Weitere geeignete Polyamine sind Polymere und Copolymeren mit gegebenenfalls zusätzlichen Aminogruppen in der Seitenkette und Oligoamide mit Aminoendgruppen. Beispiele für solche ungesättigten Amide sind:

50 Methylen-bis-acrylamid, 1,6-Hexamethylen-bis-acrylamid, Diethylentriamin-tris-methacrylamid, Bis(methacrylamidopropoxy)-ethan, β -Methacrylamidoethylmethacrylat, N[$(\beta$ -Hydroxyethoxy)ethyl]-acrylamid.

55 Geeignete ungesättigte Polyester und Polyamide leiten sich z.B. von Maleinsäure und Diolen oder Diaminen ab. Die Maleinsäure kann teilweise durch andere Dicarbonsäuren ersetzt sein. Sie können zusammen mit ethylenisch ungesättigten Comonomeren, z.B. Styrol, eingesetzt werden. Die Polyester und Polyamide können sich auch von Dicarbonsäuren und ethylenisch ungesättigten Diolen oder Diaminen ableiten, besonders von längerkettigen mit z.B. 6 bis 20 C-Atomen. Beispiele für Polyurethane sind solche, die aus gesättigten oder ungesättigten Diisocyanaten und ungesättigten bzw. gesättigten Diolen aufgebaut sind.

Polybutadien und Polyisopren und Copolymeren davon sind bekannt. Geeignete Comonomere sind z.B. Olefine wie Ethylen, Propen, Buten, Hexen, (Meth)-Acrylate, Acrylnitril, Styrol oder Vinylchlorid. Polymere mit

- (Meth)-Acrylatgruppen in der Seitenkette sind ebenfalls bekannt. Es kann sich z.B. um Umsetzungsprodukte von Epoxidharzen auf Novolakbasis mit (Meth)-Acrylsäure handeln, um Homo- oder Copolymeren des Vinylalkohols oder deren Hydroxyalkylderivaten, die mit (Meth)-Acrylsäure verestert sind, oder um Homo- und Copolymeren von (Meth)-Acrylaten, die mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten verestert sind.
- Die photopolymerisierbaren Verbindungen können alleine oder in beliebigen Mischungen eingesetzt werden. Bevorzugt werden Gemische von Polyol(Meth)Acrylaten verwendet.
- Den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch Bindemittel zugesetzt werden, was besonders zweckmäßig ist, wenn es sich bei den photopolymerisierbaren Verbindungen um flüssige oder viskose Substanzen handelt. Die Menge des Bindemittels kann z.B. 5-95, vorzugsweise 10-90 und besonders 40-90 Gew.-% betragen, bezogen auf den Gesamtfestkörper. Die Wahl des Bindemittels erfolgt je nach dem Anwendungsgebiet und hierfür geforderter Eigenschaften wie Entwickelbarkeit in wässrigen und organischen Lösungsmittelsystemen, Adhäsion auf Substraten und Sauerstoffempfindlichkeit.
- Geeignete Bindemittel sind z.B. Polymere mit einem Molekulargewicht von etwa 5000-2 000 000, bevorzugt 10 000-1 000 000. Beispiele sind: Homo- und Copolymeren Acrylate und Methacrylate, z.B. Copolymeren aus Methylmethacrylat/Ethylacrylat/Methacrylsäure, Poly(methacrylsäurealkylester), Poly(acrylsäurealkylester); Celluloseester und -ether wie Celluloseacetat, Celluloseacetatbutyrat, Methylcellulose, Ethylcellulose; Polyvinylbutyral, Polyvinylformal, cyclisierter Kautschuk, Polyether wie Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, Polytetrahydrofuran; Polystyrol, Polycarbonat, Polyurethan, chlorierte Polyolefine, Polyvinylchlorid, Copolymeren aus Vinylchlorid/Vinylidenchlorid, Copolymeren von Vinylidenchlorid mit Acrylnitril, Methylmethacrylat und Vinylacetat; Polyvinylacetat, Copoly(ethylen/vinylacetat), Polymere wie Polycaprolactam und Poly(hexamethyleneadipamid), Polyester wie Poly(ethylenglykolterephthalat) und Poly(hexamethyleneglycolsuccinat).
- Die ungesättigten Verbindungen können auch im Gemisch mit nicht-photopolymerisierbaren filmbildenden Komponenten verwendet werden. Diese können z.B. physikalisch trocknende Polymere bzw. deren Lösungen in organischen Lösemitteln sein, wie z.B. Nitrocellulose oder Celluloseacetobutyrat. Diese können aber auch chemisch bzw. thermisch härtbare Harze sein, wie z.B. Polyisocyanate, Polyepoxide oder Melaminharze. Die Mitverwendung von thermisch härtbaren Harzen ist für die Verwendung in sogenannten Hybrid-Systemen von Bedeutung, die in einer ersten Stufe photopolymerisiert werden und in einer zweiten Stufe durch thermische Nachbehandlung vernetzt werden.
- Die photopolymerisierbaren Gemische können außer dem Photoinitiator verschiedene Additive enthalten. Beispiele hierfür sind thermische Inhibitoren, die eine vorzeitige Polymerisation verhindern sollen, wie z.B. Hydrochinon, Hydrochinonderivate, p-Methoxyphenol, β-Naphtol oder sterisch gehinderte Phenole wie z.B. 2,6-Die(tert-butyl)-p-kresol. Zur Erhöhung der Dunkellagerstabilität können z.B. Kupferverbindungen, wie z.B. Kupfernaphthenat, -stearat oder -octat, Phosphorverbindungen, wie z.B. Triphenyl-phosphin, Tributylphosphin, Triethylphosphit, Triphenylphosphit oder Tribenzylphosphit quartäre Ammoniumverbindungen, wie z.B. Tetramethylammoniumchlorid oder Tri-methyl-benzylammoniumchlorid, oder Hydroxylaminderivate, wie z.B. N-Diethylhydroxylamin verwendet werden. Zwecks Ausschluss des Luftsauerstoffes während der Polymerisation kann man Paraffin oder ähnliche wachsartige Stoffe zusetzen, die bei Beginn der Polymerisation wegen mangelnder Löslichkeit im Polymeren an die Oberfläche wandern und eine transparente Oberflächenschicht bilden, die den Zutritt von Luft verhindert. Als Lichtschutzmittel können in geringer Menge UV-Absorber, wie z.B. solche vom Benztriazol-, Benzophenon-, Oxalanilid- oder Hydroxyphenyl-s-triazin-Typ, zugesetzt werden. Noch besser ist der Zusatz von Lichtschutzmitteln, die UV-Licht nicht absorbieren, wie z.B. von sterisch gehinderten Aminen (HALS).
- Zur Beschleunigung der Photopolymerisation können Amine zugesetzt werden, wie z.B. Triethanolamin, N-Methyl-diethanolamin, p-Dimethylaminobenzoësäure-ethylester oder Michlers Keton. Die Wirkung der Amine kann verstärkt werden durch den Zusatz von aromatischen Ketonen vom Typ des Benzophenons. Als Sauerstoffänger brauchbare Amine sind beispielsweise substituierte N,N-dialkylaniline, wie sie in der EP-A- 339 841 beschrieben sind.
- Eine Beschleunigung der Photopolymerisation kann weiterhin durch Zusatz von Photo- sensibilisatoren geschehen, welche die spektrale Empfindlichkeit verschieben bzw. verbreitern. Dies sind insbesondere aromatische Carbonylverbindungen wie z.B. Benzo- phenon-, Thioxanthon-, Anthrachinon- und 3-Acylcumarinderivate sowie 3-(Aroyl- methylen)-thiazoline, aber auch Eosin-, Rhodamin- und Erythrosin-Farbstoffe.
- Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch einen photoreduzierbaren Farbstoff, wie z.B. Xanthen-, Benzoxanthen, Benzothioxanthen, Thiazin-, Pyronin, Porphyrin- oder Acridinfarbstoffe, und/oder eine durch Strahlung spaltbare Trihalogenmethylverbindung enthalten. Ähnliche Zusammensetzungen sind beispielweise in der EP-A-445 624 beschrieben.
- Weitere übliche Zusätze sind - je nach Verwendungszweck - optische Aufheller, Füllstoffe, Pigmente, Farbstoffe, Netzmittel oder Verlaufshilfsmittel. Zur Härtung dicker und pigmentierter Beschichtungen eignet sich der

Zusatz von Mikro-Glaskugeln oder pulverisierter Glasfasern, wie z.B. im US-A-5 013 768 beschrieben.

Gegenstand der Erfindung sind auch Zusammensetzungen enthaltend als Komponente (a) mindestens eine in Wasser gelöste oder emulgierte ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung.

Solche strahlungshärtbaren wässrigen Prepolymerdispersionen sind in vielen Variationen im Handel erhältlich. Man versteht darunter eine Dispersion aus Wasser und mindestens einem darin dispergierten Prepolymeren. Die Konzentration des Wassers in diesen Systemen liegt z.B. bei 5 bis 80, insbesondere 30 bis 60 Gew.-%. Das strahlungshärtbare Prepolymere bzw. Prepolymerengemisch ist beispielsweise in Konzentrationen von 95 bis 20, insbesondere 70 bis 40 Gew.-% enthalten. In diesen Zusammensetzungen ist die Summe der für Wasser und Prepolymere genannten Prozentzahlen jeweils 100, die Hilfs- und Zusatzstoffe kommen, je nach Verwendungszweck in unterschiedlichen Mengen hinzu.

Bei den strahlungshärtbaren, in Wasser dispergierten, oft auch gelösten filmbildenden Prepolymeren handelt es sich um für wässrige Prepolymerdispersionen an sich bekannte, durch freie Radikale initiierte monofunktionelle ethylenisch ungesättigte Prepolymere, die beispielsweise einen Gehalt von 0,01 bis 1,0 Mol pro 100 g Prepolymer an polymerisierbaren Doppelbindungen, sowie ein mittleres Molekulargewicht von z.B. mindestens 400, insbesondere von 500 bis 10000 aufweisen. Je nach Anwendungszweck kommen jedoch auch Prepolymere mit höheren Molekulargewichten in Frage.

Es werden beispielsweise polymerisierbare C-C-Doppelbindungen enthaltende Polyester mit einer Säurezahl von höchstens 10, polymerisierbare C-C-Doppelbindungen enthaltende Polyether, hydroxylgruppenhaltige Umsetzungsprodukte aus einem mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül enthaltenden Polyepoxid mit mindestens einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, Polyurethan(meth-)acrylate sowie α,β -ethylenisch ungesättigte Acrylreste enthaltende Acrylcopolymere verwendet, wie sie in der EP-A-12 339 beschrieben sind. Gemische dieser Prepolymeren können ebenfalls verwendet werden. In Frage kommen außerdem die in der EP-A-33 896 beschriebenen polymerisierbaren Prepolymere, bei denen es sich um Thioetheraddukte von polymerisierbaren Prepolymeren mit einem mittleren Molekulargewicht von mindestens 600, einem Carboxylgruppengehalt von 0,2 bis 15 % und einem Gehalt von 0,01 bis 0,8 Mol polymerisierbarer C-C-Doppelbindungen pro 100 g Prepolymer handelt. Andere geeignete wässrige Dispersionen auf Basis von speziellen (Meth-)Acrylsäurealkylester-Polymeraten sind in der EP-A-41 125 beschrieben, geeignete in Wasser dispergierbare, strahlungshärtbare Prepolymere aus Urethanacrylaten sind der DE-A-29 36 039 zu entnehmen.

Als weitere Zusätze können diese strahlungshärtbaren wässrigen Prepolymerdispersionen Dispergierhilfsmittel, Emulgatoren, Antioxidantien, Lichtstabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe, z.B. Talkum, Gips, Kieselsäure, Rutil, Russ, Zinkoxid, Eisenoxide, Reaktionsbeschleuniger, Verlaufsmittel, Gleitmittel, Netzmittel, Verdickungsmittel, Mattierungsmittel, Entschäumer und andere in der Lacktechnologie übliche Hilfsstoffe enthalten. Als Dispergierhilfsmittel kommen wasserlösliche hochmolekulare organische Verbindungen mit polaren Gruppen, wie z.B. Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidon oder Celluloseether in Frage. Als Emulgatoren können nicht-ionische, gegebenenfalls auch ionische Emulgatoren verwendet werden.

Die photopolymerisierbaren Zusammensetzungen enthalten den Photoinitiator (b) zweckmäßig in einer Menge von 0,05 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung.

In bestimmten Fällen kann es von Vorteil sein, Gemische von zwei oder mehr der erfindungsgemäßen Photoinitiatoren zu verwenden. Selbstverständlich können auch Gemische mit bekannten Photoinitiatoren verwendet werden, z.B. Gemische mit Benzophenon, Acetophenonderivaten, wie beispielsweise α -Hydroxycycloalkylphenylketonen, Dialkoxyacetophenonen, α -Hydroxy- oder α -Aminoacetophenonen, 4-Aroyl-1,3-Dioxolanen, Benzoinalkylethern und Benzilketalen, Monoacylphosphinoxiden, Bisacylphosphinoxiden oder weiteren Titanocenen. Im Falle des Einsatzes der erfindungsgemäßen Photoinitiatoren in Hybrid-systemen werden zusätzlich zu den erfindungsgemäßen radikalischen Härtern kationische Photoinitiatoren wie z.B. aromatische Sulfonium- oder Iodonium-Salze oder Cyclopentadienyl-aren-eisen(II)-Komplexsalze verwendet.

Die photopolymerisierbaren Zusammensetzungen können für verschiedene Zwecke verwendet werden, beispielsweise als Druckfarbe, als Klarlack, als Weisslack, z.B. für Holz oder Metall, als Anstrichstoff, u.a. für Papier, Holz, Metall oder Kunststoff, als tageslichthärtbarer Anstrich für Bauten- und Straßenmarkierung, für photographische Reproduktionsverfahren, für holographische Aufzeichnungsmaterialien, für Bildaufzeichnungsverfahren oder zur Herstellung von Druckplatten, die mit organischen Lösemitteln oder wässrig-alkalisch entwickelbar sind, zur Herstellung von Masken für den Siebdruck, als Zahnfüllmassen, als Klebstoffe, als drucksensitive Klebstoffe, als Laminierharze, als Aetz- oder Permanentresists und als Lötstoppmasken für elektronische Schaltungen, zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen durch Massenhärtung (UV-Härtung in transparenten Formen) oder nach dem Stereolithographie-Verfahren, wie es z.B. im US-Patent Nr. 4,575,330 beschrieben ist, zur Herstellung von Verbundwerkstoffen (z.B. styrolischen Polyester, die gegebenenfalls Glasfasern und andere Hilfsstoffe enthalten können) und anderen dickschichtigen Massen, zur Beschichtung oder Versiegelung von elektronischen Teilen oder als Ueberzüge für optische Fasern. Die erfindungsgemäßen Verbindungen können weiterhin als Initiatoren für Emulsionspolymerisationen, als In-

itiatoren einer Polymerisation für die Fixierung von Ordnungszuständen von flüssigkristallinen Mono- und Oligomeren, sowie zur Härtung von Pulverlacken verwendet werden.

5 In Lacken verwendet man häufig Gemische eines Prepolymeren mit mehrfach ungesättigten Monomeren, die ausserdem noch ein einfache ungesättigtes Monomer enthalten. Das Prepolymere ist hierbei in erster Linie für die Eigenschaften des Lackfilmes massgebend, durch seine Variation kann der Fachmann die Eigenschaften des gehärteten Filmes beeinflussen. Das mehrfach ungesättigte Monomere fungiert als Vernetzer, das den Lackfilm unlöslich macht. Das einfache ungesättigte Monomere fungiert als reaktiver Verdünner, mit dessen Hilfe die Viskosität herabgesetzt wird, ohne dass man ein Lösungsmittel verwendet muss.

10 Ungeättigte Polyesterharze werden meist in Zweikomponentensystemen zusammen mit einem einfach ungesättigten Monomer, vorzugsweise mit Styrol, verwendet. Für Photo- resists werden oft spezifische Einkomponentensysteme verwendet, wie z.B. Polymalein- imide, Polychalkone oder Polyimide, wie sie in der DE-OS 2 308 830 beschrieben sind.

15 Die erfindungsgemäßen photohärtbaren Zusammensetzungen eignen sich z.B. als Beschichtungsstoffe für Substrate aller Art, z.B. Holz, Textilien, Papier, Keramik, Glas, Kunststoffe wie Polyester, Polyethylenterephthalat, Polyolefine oder Celluloseacetat, insbesondere in Form von Filmen, sowie Metalle wie Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg oder Co und GaAs, Si oder SiO₂, auf denen eine Schutzschicht oder durch bildmässiges Belichten eine Abbildung aufgebracht werden soll.

20 Die Beschichtung der Substrate kann erfolgen, indem man eine flüssige Zusammensetzung, eine Lösung oder Suspension auf das Substrat aufträgt. Die Wahl des Lösungsmittels und die Konzentration richten sich hauptsächlich nach der Art der Zusammensetzung und nach dem Beschichtungsverfahren. Das Lösungsmittel soll inert sein, d.h. es soll mit den Komponenten keine chemische Reaktion eingehen und es soll bei der Trocknung nach dem Beschichten wieder entfernt werden können. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. Ketone, Ether und Ester, wie Methylketon, Isobutylketon, Cyclopantan, Cyclohexan, N-Methylpyrrolidon, Dioxan, Tetrahydrofuran, 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, 1-Methoxy-2-propanol, 1,2-Dimethoxyethan, Essigsäureethylester, Essigsäure-n-butylester und 3-Ethoxy-propionsäureethylester.

25 Die Lösung wird mittels bekannter Beschichtungsverfahren gleichförmig auf ein Substrat aufgebracht, z.B. durch Schleudern, Tauchen, Rakelbeschichtung, Vorhanggiessverfahren, Aufpinseln, Sprühen, speziell durch elektrostatisches Sprühen und Reverse-Roll-Beschichtung. Es ist auch möglich, die lichtempfindliche Schicht auf einen temporären, flexiblen Träger zu bringen und dann durch Schichtübertragung via Lamination das endgültige Substrat, z.B. eine kupferkaschierte Leiterplatte, zu beschichten.

30 Die Auftragsmenge (Schichtdicke) und Art des Substrates (Schichtträger) sind abhängig vom gewünschten Applikationsgebiet. Der Schichtdickenbereich umfasst im allgemeinen Werte von ca 0,1 µm bis mehr als 10 µm.

35 Die erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Zusammensetzungen finden Anwendung als Negativresists, die eine sehr hohe Lichtempfindlichkeit aufweisen und schwefelfrei in wässrig-alkalischem Medium entwickelt werden können. Sie eignen sich als Photoresists für die Elektronik (Galvanoresist, Aetzresist, Löstopresist), die Herstellung von Druckplatten, wie Offsetdruckplatten oder Siebdruckformen, den Einsatz beim Formteilätzen oder den Einsatz als Mikroresist bei der Herstellung integrierter Schaltkreise. Dementsprechend unterschiedlich sind die möglichen Schichtträger und die Verarbeitungsbedingungen der beschichteten Substrate.

40 Für photographische Informationsaufzeichnungen dienen z.B. Folien aus Polyester, Celluloseacetat oder mit Kunststoff beschichtete Papiere; für Offsetdruckformen speziell behandeltes Aluminium, für die Herstellung gedruckter Schaltungen kupferkaschierte Lamine und für die Herstellung von integrierten Schaltkreisen Siliziumwafer. Die Schichtdicken für photographische Materialien und Offsetdruckformen betragen in der Regel ca. 0,5 µm bis 10 µm, für gedruckte Schaltungen 0,4 µm bis ca. 2 µm.

45 Nach dem Beschichten der Substrate wird das Lösungsmittel in der Regel durch Trocknen entfernt, und es resultiert eine Schicht des Photoresists auf dem Träger.

50 Der Begriff "bildmässige" Belichtung beinhaltet sowohl die Belichtung durch eine Photomaske, die ein vorgebestimmtes Muster enthält, beispielsweise ein Diapositiv, die Belichtung durch einen Laserstrahl der beispielsweise computergesteuert über die Oberfläche des beschichteten Substrates bewegt wird und auf diese Weise ein Bild erzeugt, sowie die Bestrahlung mit computergesteuerten Elektronenstrahlen.

55 Nach der bildmässigen Belichtung des Materials und vor der Entwicklung kann es vorteilhaft sein, für kürzere Zeit eine thermische Behandlung durchzuführen. Dabei werden nur die belichteten Teile thermisch gehärtet. Die angewandten Temperaturen liegen im allgemeinen bei 50-150 °C, bevorzugt bei 80-130 °C; die Zeit für die thermische Behandlung liegt in der Regel zwischen 0,25 und 10 Minuten.

Die photohärtbare Zusammensetzung kann weiterhin in einem Verfahren zur Herstellung von Druckformen oder Photoresists wie es z.B. in der DE-A-4013358 beschrieben wird verwendet werden. Darin wird die Zusammensetzung vor, zugleich mit oder nach der bildmässigen Bestrahlung kurzzeitig mit sichtbarem Licht

einer Wellenlänge von mindestens 400 nm ohne Maske belichtet.

Nach der Belichtung und gegebenenfalls thermischen Behandlung werden die unbelichteten Stellen des Photolacks in an sich bekannter Weise mit einem Entwickler entfernt.

- 5 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind -wie schon erwähnt- wässrig-alkalisch entwickelbar. Geeignete wässrig-alkalische Entwickler-Lösungen sind insbesondere wässrige Lösungen von Tetraalkylammoniumhydroxiden oder von Alkalimetallsilikaten, -phosphaten, -hydroxiden und -carbonaten. Diese Lösungen können gegebenenfalls noch kleinere Mengen an Netzmitteln und/oder organischen Lösungsmitteln zugesetzt sein. Typische organische Lösungsmittel, die den Entwicklerflüssigkeiten in kleinen Mengen zugesetzt werden können, sind beispielsweise Cyclohexanon, 2-Ethoxyethanol, Toluol, Aceton sowie Mischungen solcher Lösungsmittel.

- 10 15 Grosse Bedeutung hat die Photohärtung für Druckfarben, da die Trocknungszeit des Bindemittels ein massgeblicher Faktor für die Produktionsgeschwindigkeit graphischer Erzeugnisse ist und in der Größenordnung von Bruchteilen von Sekunden liegen soll. Insbesondere für den Siebdruck sind UV-härtbare Farben von Bedeutung.

- 20 25 Gut geeignet sind die erfindungsgemäßen Gemische -wie oben bereits erwähnt- auch zur Herstellung von Druckplatten. Hierbei werden z. B. Gemische von löslichen linearen Polyamiden oder Styrol/Butadien bzw. Styrol/Isopren Kautschuk, Polyacrylaten oder Polymethylmethacrylaten mit Carboxyl-Gruppen, Polyvinylalkoholen oder Urethanacrylaten mit photopolymerisierbaren Monomeren, beispielsweise Acryl- bzw. Methacrylamiden oder Acryl- bzw. Methacrylestern, und einem Photoinitiator verwendet. Filme und Platten aus diesen Systemen (nass oder trocken) werden über das Negativ (oder Positiv) der Druckvorlage belichtet und die ungehärteten Teile anschliessend mit einem geeigneten Lösemittel eluiert.

- Ein weiteres Einsatzgebiet der Photohärtung ist die Metallbeschichtung, beispielsweise bei der Lackierung von Blechen und Tuben, Dosen oder Flaschenverschlüssen, sowie die Photohärtung auf Kunststoffbeschichtungen, beispielsweise von Fußboden- oder Wandbelägen auf PVC-Basis.

- Beispiele für die Photohärtung von Papierbeschichtungen sind die farblose Lackierung von Etiketten, Schallplattenhüllen oder Buchumschlägen.

- Wichtig ist auch die Verwendung von photohärtbaren Zusammensetzungen für Abbildungsverfahren und zur optischen Herstellung von Informationsträgern. Hierbei wird -wie oben bereits beschrieben- die auf dem Träger aufgebrachte Schicht (nass oder trocken) durch eine Photomaske mit UV oder sichtbarem Licht bestrahlt und die unbelichteten Stellen der Schicht durch Behandlung mit einem Lösemittel (=Entwickler) entfernt. Das Aufbringen der photohärtbaren Schicht kann auch im Elektroabscheidungsverfahren auf Metall geschehen. Die belichteten Stellen sind vernetzt-polymer und dadurch unlöslich und bleiben auf dem Träger stehen. Bei entsprechender Anfärbung entstehen sichtbare Bilder. Ist der Träger eine metallisierte Schicht, so kann das Metall nach dem Belichten und Entwickeln an den unbelichteten Stellen weggeätzt oder durch Galvanisieren verstärkt werden. Auf diese Weise lassen sich gedruckte elektronische Schaltungen und Photoresists herstellen.

- Die Lichtempfindlichkeit der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen reicht in der Regel vom UV-Gebiet (ca. 200 nm) bis ca. 600 nm und umspannt somit einen sehr breiten Bereich. Geeignete Strahlung enthält z.B. Sonnenlicht oder Licht, aus künstlichen Lichtquellen. Als Lichtquellen kommen daher eine grosse Anzahl der verschiedensten Typen zur Anwendung. Es sind sowohl Punktquellen als auch flächenförmige Strahler (Lampenteppiche) geeignet. Beispiele sind: Kohlelichtbogenlampen, Xenon-Lichtbogenlampen, Quecksilber-mitteldruck-, -hochdruck- und -niederdruckstrahler, gegebenenfalls mit Metall-Halogeniden dotiert (Metall-Halogenglampen), mikrowellenangeregte Metalldampflampen, Excimer Lampen, superaktinische Leuchtstoffröhren, Fluoreszenzlampen, Argonglühlampen, Elektronenblitzlampen, photographische Flutlichtlampen, Elektronenstrahlen und Röntgenstrahlen, erzeugt mittels Synchrotronen oder Laser-Plasma. Der Abstand zwischen Lampe und erfindungsgemässem zu belichtendem Substrat kann je nach Anwendungszweck und Lampentyp bzw. -stärke variieren, z.B. zwischen 2 cm bis 150 cm. Speziell geeignet sind Laserlichtquellen, z.B. Excimer-Laser, wie Krypton-F-Laser zur Belichtung bei 248 nm. Auch Laser im sichtbaren Bereich können eingesetzt werden. Hier ist die hohe Empfindlichkeit der erfindungsgemäßen Materialien sehr vorteilhaft. Nach dieser Methode können gedruckte Schaltungen in der Elektronikindustrie, lithographische Offsetdruckplatten oder Reliefdruckplatten sowie photographische Bildaufzeichnungsmaterialien hergestellt werden.

- Erfindungsgegenstand ist auch die Verwendung der oben beschriebenen Zusammensetzung zur Herstellung von Lacken, Druckfarben, Druckplatten, Dentalmassen, Resistmaterialien sowie als Bildaufzeichnungsmaterial, insbesondere für holographische Aufzeichnungen.

- Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein beschichtetes Substrat, das auf mindestens einer Oberfläche mit einer wie oben beschriebenen Zusammensetzung beschichtet ist, sowie ein Verfahren zur photographischen Herstellung von Reliefabbildungen, in welchem ein beschichtetes Substrat bildmässig belichtet wird und danach die unbelichteten Anteile mit einem Lösemittel entfernt werden.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Photopolymerisation von nichtflüchtigen monomeren, oligomeren oder polymeren Verbindungen mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung, dadurch gekennzeichnet, dass man zu den oben genannten Verbindungen eine Verbindung der Formel I oder II zugibt und mit Licht im Bereich von 200 bis 600 nm bestrahlt.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter. Angaben in Teilen oder Prozenten beziehen sich, ebenso wie in der übrigen Beschreibung und in den Patentansprüchen, auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist.

10 I) Herstellung der Edukte

Beispiel 1: Herstellung von 2,4-Dibenzylxyloxy-6-chloro-pyrimidin

Die Reaktion wird unter Argon Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Zu 9,6 g NaH (0,24 Mol, 60 %ige Suspension in Paraffin) in 120 ml Tetrahydrofuran (THF) werden 24,8 ml (0,24 Mol) absoluter Benzylalkohol in 100 ml THF bei 25 °C getropft. Die Reaktionsmischung wird 0,5 h auf 50 °C erwärmt, abgekühlt und dann tropfenweise zu einer auf 0 °C abgekühlten Lösung von 13,8 ml 2,4,6-Trichlorpyrimidin in 100 ml THF gegeben. Über Nacht wird auf 25 °C erwärmen lassen, und die entstandene Mischung wird auf 200 ml Wasser gegossen. Nach dreimaliger Extraktion mit Toluol werden die vereinigten organischen Phasen mit 100 ml Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und nach dem Filtrieren am Rotationsverdampfer eingeengt. Nach der Filtration auf Kieselgel (Laufmittel Essigsäureethylester:Hexan 1:1) erhält man 39,9 g (100 % d. Theorie) des Titelproduktes.

Beispiel 2: Herstellung von 2,4-Isopropyloxy-6-chloro-pyrimidin

Die Reaktion wird unter Argon Schutzgasatmosphäre durchgeführt. 4,6 g Natrium in kleinen Stücken werden mit 180 ml Isopropanol 4 h am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen entsteht ein leichter Niederschlag, der mit 50 ml THF aufgelöst wird. Diese Lösung wird, auf 0 °C abgekühlt, tropfenweise zu einer Lösung von 11,5 ml (0,1 Mol) 2,4,6-Trichlorpyrimidin in 20 ml absolutem Isopropanol gegeben. Sofort fällt ein weißer Niederschlag aus. Die Reaktionsmischung wird über Nacht auf 25 °C erwärmen lassen. Laut Dünnschichtchromatographie enthält sie kein Edukt mehr. Die Lösemittel werden am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in 100 ml Toluol aufgenommen. Die entstandene Suspension wird zweimal mit 100 ml Wasser behandelt, die wässrigen Phasen nochmals mit 100 ml Toluol extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und mit MgSO₄ getrocknet. Nach dem Filtern wird das Lösemittel entfernt, und man erhält 22,8 g Rückstand (99,1 %). Die Trennung über SiO₂ (Laufmittel:Diethylether:Hexan 5:95) ergibt 18 g (78,3 % d. Theorie) der reinen Titelverbindung.

Beispiel 3: Herstellung von 6-Chloro-4-(3-methyl-but-1-oxy)-2-phenyl-pyrimidin

Die Reaktion wird unter Argon Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Zu einer auf 0 °C abgekühlten Lösung von 12,4 g 4,6-Dichloro-2-phenyl-pyrimidin in 50 ml 3-Methylbutanol wird tropfenweise eine Lösung von 6,7 g (60,5 mMol) Natrium-t-amylat in 50 ml 3-Methylbutanol gegeben. Über Nacht wird die Reaktionsmischung auf 25 °C erwärmen lassen. Sie enthält nach Dünnschichtchromatogramm kein Edukt mehr. Die Reaktionsmischung wird auf 180 ml Wasser gegossen und dreimal mit 80 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und filtriert. Nach dem Entfernen des Lösemittels werden 14,6 g (96 % d. Theorie) der Titelverbindung erhalten.

Elementaranalyse:					
ber.:	C:	69,1 %	gef.:	C:	69,1 %
	H:	6,2 %		H:	6,4 %
	N:	10,1 %		N:	10,0 %
	Cl:	12,8 %		Cl:	12,6 %

Beispiel 4: Herstellung von 6-Chloro-2,4-diethoxy-pyrimidin

Unter Argon-Schutzgasatmosphäre werden zu 100 ml absolutem Ethanol 7,35 g (0,32 Mol) Natrium in kleinen Stücken gegeben. Die Suspension wird solange am Rückfluss gehalten, bis das Natrium gelöst ist. Die Lösung wird abgekühlt und bei 0 °C zu einer Lösung aus 18,4 ml (0,16 Mol) 2,4,6-Trichloropyrimidin in 100 ml Ethanol getropft. Die Temperatur wird langsam auf 25 °C gebracht, das Ethanol am Rotationsverdampfer entfernt und 100 ml Wasser werden zugegeben. Danach wird dreimal mit 100 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und eingeengt. Es resultieren 32,5 g rohes Produkt. Die Reinigung durch SiO₂-Flash-Chromatographie mit Hexan als Laufmittel liefert 24,9 g (76,9 % d. Theorie).

Elementaranalyse:						
ber.:	C:	47,4 %	gef.:	C:	48,3 %	
	H:	5,5 %		H:	5,8 %	
	N:	13,8 %		N:	13,8 %	
15	Cl:	17,5 %		Cl:	17,0 %	
20						

Beispiele 5-8:

25 Die Verbindungen der Beispiele 5-8 werden analog zu den Verbindungen der Beispiele 1 oder 3 hergestellt und sind der folgenden Tabelle 1 zu entnehmen.



40

45

50

55

Tabelle 1

Bsp.	R	Synthese	Ausbeute [%]	Elementaranalyse [%] Atom/berechnet/gefunden	
5	Methoxy-ethyl	A	48,3	C: 45,7 H: 5,8 N: 10,7	46,7 5,7 10,5
6	3-Methyl-but-1-yl	C	51,3	C: 58,6 H: 8,1 N: 9,8 Cl: 12,4	59,7 8,3 9,4 12,2
7	Cyclo-hexyl	A	42,8	C: 61,8 H: 7,5 N: 9,0 Cl: 11,4	61,4 7,6 8,8 12,7
8	Cyclo-hexyl-methyl	A	99,9	C: 63,8 H: 8,0 N: 8,3 Cl: 10,5	64,2 8,3 8,1 10,4

A: Methode nach Beispiel 1

C: Methode nach Beispiel 3

Beispiel 9: Herstellung von 2,4-Dichloro-6-(3-methyl-but-1-oxy)-pyrimidin

Eine Lösung von 28,6 g (0,26 Mol) Natrium-tert-Amylat in 150 ml 3-Methyl-butanol wird 30 Minuten bei 45-50 °C gerührt, auf 20 °C abgekühlt und einer Lösung von 30 ml (0,26 Mol) Trichlorpyrimidin in 150 ml 3-Methylbutanol bei -30 °C tropfenweise zugegeben. Nach der Zugabe der Lösung ist die Temperatur bei 0 °C. Die Reaktionsmischung wird über Nacht stehen gelassen. Das Lösemittel wird entfernt und der Rückstand in 150 ml Wasser aufgenommen. Dreimalige Extraktion mit Toluol, Trocknung der vereinigten organischen Phasen mit MgSO₄ und Einengen liefert 60,36 g (98,7 % d. Theorie) der Titelverbindung.

Elementaranalyse:

ber.:	C: 46,0 %	gef.:	C: 45,9 %
	H: 9,1 %		H: 9,1 %
	N: 11,9 %		N: 12,0 %
	Cl: 30,2 %		Cl: 30,6 %

Beispiel 10: Herstellung von 6-Chloro-2-isobutylthio-4-(3-methyl-but-1-oxy)-pyrimidin

Zu einer Suspension von 2,2 g NaH in 90 ml THF wird eine Lösung von 6,7 ml (55,3 mMol) Isobutylmercaptan in 40 ml THF getropft. Dabei wird mit Hilfe von Kühlung verhindert, dass die Temperatur über 50 °C steigt. Die Lösung wird auf 20 °C abgekühlt und zu einer Lösung von 13,0 g 2,4-Dichloro-6-(3-methyl-but-1-oxy)-pyrimidin in 80 ml THF bei -10 °C gegeben. Nachdem die Temperatur langsam auf 25 °C gekommen ist, wird die Reaktionsmischung auf 200 ml Wasser gegossen. Dreimalige Extraktion mit Toluol, Trocknen der vereinigten organischen Phasen mit MgSO₄ und Verdampfen des Lösemittels liefert 17,3 g eines Gemisches. Nach der Trennung über SiO₂ (Petrolether 80 °-110 °) werden 11,5 g (71,9 % d. Theorie) des Titelproduktes erhalten.

Elementaranalyse:					
ber.:	C:	54,1 %	gef.:	C:	57,2 %
	H:	7,3 %		H:	8,0 %
	N:	9,7 %		N:	8,8 %
	S:	11,1 %		S:	10,4 %
	Cl:	12,3 %		Cl:	11,0 %

Beispiel 11: Herstellung von 5-Brom-2,4-di(1,1-dimethylpropoxy)-pyrimidin

15

11.1: 5-Bromuracil

39,4 g (0,35 Mol) Uracil werden in 200 ml Essigsäure gelöst und die Mischung auf 70 °C erwärmt. Während 2 h werden zu dieser Lösung 20 ml (0,38 Mol) Brom, in 200 ml Essigsäure gelöst, getropft. Die orange Suspension wird über Nacht auf 70 °C gehalten, danach auf 0-5 °C gekühlt. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltriert, mit 200 ml kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Es resultieren 60,2 g 5-Bromuracil (89,7 % d. Theorie).

20

Elementaranalyse:

25

ber.:	C:	25,16 %	gef.:	C:	25,26 %
	H:	1,58 %		H:	1,62 %
	N:	14,67 %		N:	14,69 %
	Br:	41,84 %		Br:	41,66 %

30

35

11.2: 5-Brom-2,4-dichloropyrimidin

Zu 580 ml (6,3 Mol) Phosphoroxychlorid werden bei Raumtemperatur 48 ml Dimethylanilin und 40 g (0,21 Mol) 5-Bromuracil zugegeben und 4,5 h am Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Eiswasser gegossen und mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es werden 15 g (31,4 % d. Theorie) 5-Brom-2,4-dichloropyrimidin erhalten.

40

45

Elementaranalyse:					
ber.:	C:	21,08 %	gef.:	C:	21,09 %
	H:	0,44 %		H:	0,48 %
	N:	12,29 %		N:	12,39 %
	Cl:	31,12 %		Cl:	29,65 %
	Br:	35,07 %		Br:	34,75 %

50

55

11.3: 5-Brom-2,4-di(1,1-dimethylpropoxy)-pyrimidin

Unter Argon-Schutzgas werden 21,5 g (0,195 Mol) Natrium-t-amylat in 150 ml THF gelöst und 14,8 g (0,065 Mol) 5-Brom-2,4-dichloropyrimidin, in 80 ml THF gelöst, zugegeben. Die rötliche Suspension wird 4 h am Rückfluss erhitzt. Die gekühlte Reaktionsmischung wird auf 150 ml Wasser gegossen und dreimal mit Toluol extrahiert. Nach dem Trocknen der vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ und dem Entfernen des Lösemittels werden 20,25 g rohes Produkt erhalten. Die Reinigung über SiO₂ mit Essigsäureethylester:Petrolether als Laufmittel im Verhältnis 5:95 ergibt 19,25 g (89,5 %) d. Theorie) der Titelverbindung.

5

10

Elementaranalyse:					
ber.:	C:	50,8 %	gef.:	C:	52,2 %
	H:	7,0 %		H:	7,6 %
	N:	8,5 %		N:	8,3 %
	Br:	24,1 %		Br:	22,8 %

Beispiel 12: Herstellung von 5-Brom-2,4,6-tris(3-methyl-but-1-oxy)-pyrimidin

15

12.1: 2,4,6-Tris(3-methyl-but-1-oxy)-pyrimidin

20

Bei 50 °C werden 49,5 g (0,45 Mol) Natrium-t-amylat in 200 ml Isopentanol gelöst und 13 ml (0,11 Mol) Trichlorpyrimidin in 50 ml Isopentanol werden während 30 min zu dieser Lösung getropft. Nach einer Stunde Erwärmen auf 50 °C ist durch Dünnschichtchromatographie in der Reaktionsmischung kein Edukt mehr festzustellen. Das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand auf 200 ml Wasser gegossen. Es wird dreimal mit je 150 ml Toluol extrahiert, die organischen Phasen werden mit MgSO₄ getrocknet und filtriert. Nach dem Entfernen des Lösemittels werden 37,5 g (98,7 % d. Theorie) 2,4,6-Tris(3-methyl-but-1-oxy)-pyrimidin erhalten.

25

Elementaranalyse:					
ber.:	C:	67,4 %	gef.:	C:	67,3 %
	H:	10,1 %		H:	10,6 %
	N:	8,3 %		N:	7,6 %

30

12.2: 5-Brom-2,4,6-tris(3-methyl-but-1-oxy)-pyrimidin

35

35,0 g (0,1 Mol) 2,4,6-Tris(3-methyl-but-1-oxy)-pyrimidin werden in 75,7 ml Essigsäure und 14,7 ml Essigsäureanhydrid gelöst und auf 100 °C erwärmt. Es werden 23 g (0,13 Mol) N-Bromsuccinimid zugegeben, die Temperatur der Reaktionsmischung für 10 min auf 120 °C eingestellt und danach 3 h auf 100 °C gehalten. Nach dem Abkühlen der Mischung werden die Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt, 100 ml Wasser zugegeben und die Suspension dreimal mit 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Reinigung mit SiO₂-Flashchromatographie und Siedegrenzenbenzin (80-110 °C) als Laufmittel liefert 33,6 g (77,9 % d. Theorie) der Titelverbindung als farblose Flüssigkeit.

40

45

Elementaranalyse:					
ber.:	C:	54,7 %	gef.:	C:	56,8 %
	H:	8,0 %		H:	8,5 %
	N:	6,7 %		N:	6,2 %
	Br:	19,1 %		Br:	17,7 %

50

Beispiel 13: Herstellung von 5-Brom-2,4,6-tri(cyclohexyloxy)-pyrimidin

55

Unter Argon-Schutzgas werden zu 5,8 g (0,1925 Mol) Natriumhydrid (60 % in Oel) in 100 ml THF 20,3 ml (0,1925 Mol) Cyclohexanol in 40 ml THF getropft. Nach der Zugabe wird die Reaktionsmischung 40 min auf 50 °C erhitzt und 6,3 ml (0,055 Mol) 2,4,6-Trichlorpyrimidin in 40 ml THF werden zugetropft. Dabei wird die Temperatur auf 50 °C gehalten. Die Reaktionsmischung wird abgekühlt, auf 180 ml Wasser gegossen und dreimal mit Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit 100 ml Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Reinigung erfolgt mit Mitteldruck-Chromatographie auf Kieselgel LiChoprep Si 60 Korngrösse 25-40 µm der Firma MERCK und

Toluol/Hexane 1:1 als Laufmittel.

5

Elementaranalyse:					
ber.:	C:	70,6 %	gef.:	C:	71,4 %
	H:	9,2 %		H:	10,1 %
	N:	7,5 %		N:	6,9 %

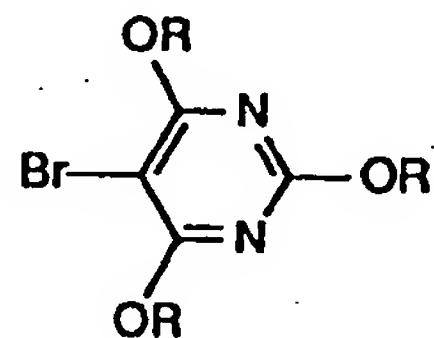
10

Der Bromierungschnitt erfolgt wie unter Beispiel 12.2 beschrieben. Die Verbindung hat einen Schmelzbe-
reich von 120-124 °C.

15

Die Verbindungen der Beispiele 14-18 werden analog zu der Verbindung des Beispiels 13 hergestellt. Bei
den Beispielen 14 und 17 wird dabei das THF durch Dimethylacetamid (DMA) ersetzt. Der Bromierungsschnitt
erfolgt wie unter Beispiel 12.2 beschrieben. Die Verbindungen sind in der folgenden Tabelle 2 aufgelistet.

20



25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 2

Bsp.	R	Schmelzbereich [°C]	Elementaranalyse [%] Atom/berechnet/gefunden			
14	Tetrahydrofurfuryl	120-124	C:	49,7	50,3	
			H:	5,9	6,2	
			N:	6,1	5,9	
			Br:	17,4	16,6	
15	Isopropyl	Oel	C:	46,8	46,9	
			H:	6,4	6,3	
			N:	8,4	8,4	
			Br:	24,0	24,3	
16	Ethyl	42-44	C:	41,3	41,4	
			H:	5,2	5,2	
			N:	9,6	9,6	
			Br:	27,5	27,2	
17	Methoxyethyl	Oel	C:	41,0	41,4	
			H:	5,6	5,7	
			N:	7,4	7,4	
			Br:	21,0	19,8	
18	Cyclohexylmethyl	76-81	C:	60,6	61,1	
			H:	7,9	8,6	
			N:	5,7	5,4	
			Br:	16,1	15,5	

Beispiel 19: Herstellung von 2,4,6-Trimethoxypyrimidin

Unter Argon Schutzgas werden zu 106 ml einer 5,4 M Lösung von Natriummethanolat in Methanol (0,576 Mol) tropfenweise und unter Kühlung 13,5 ml 2,4,6-Trichlorpyrimidin in 80 ml Methanol gegeben. Nach 90 min Erwärmen am Rückfluss wird das Lösemittel entfernt und der Rückstand auf Wasser gegossen. Es wird zweimal mit Toluol extrahiert, die organischen Phasen mit MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösemittel entfernt. Das gewünschte Produkt wird in quantitativer Ausbeute erhalten. NMR-Daten: Signale bei 3,95 ppm (Singulett für 9 H) und 5,7 ppm (Singulett für 1 H). Der Bromierungsschritt erfolgt wie unter Beispiel 12.2 beschrieben. NMR-Daten: Signale bei 4 ppm (Singulett für 9 H).

Beispiel 20: Herstellung von 6-Chloro-4-(3-methyl-but-1-oxy)-2-propyl-pyrimidin

Die Verbindung des Beispiels 20 wird analog zu der Verbindung des Beispiels 3 hergestellt, wobei das 4,6-Dichloro-2-phenyl-pyrimidin durch 4,6-Dichloro-2-propyl-pyrimidin ersetzt wird.

5

10

Elementaranalyse:					
ber.:	C:	59,4 %	gef.:	C:	60,2 %
	H:	7,9 %		H:	8,2 %
	N:	11,5 %		N:	11,3 %
	Cl:	14,6 %		Cl:	13,7 %

Beispiel 21: Herstellung von 6-Chloro-4-(2-ethylhexyloxy)-2-propyl-pyrimidin

Die Verbindung des Beispiels 21 wird analog zu der Verbindung des Beispiels 3 hergestellt, wobei 4,6-Dichloro-2-phenyl-pyrimidin durch 4,6-Dichloro-2-propyl-pyrimidin und 3-Methylbutanol durch 2-Ethylhexanol ersetzt werden.

NMR-Daten (in CDCl₃): Signale bei 6,6 ppm (Singulett für 1 H), 4,3 ppm (Dublett für 2 H), 3,8 ppm (Dublett or Dublett) und 0,7-2,2 ppm (Multiplett für 20 H).

20

Beispiel 22: Herstellung von 6-Chloro-4-(3-methyl-but-1-oxy)-2-i-propyl-pyrimidin

Die Verbindung des Beispiels 22 wird analog zu der Verbindung des Beispiels 3 hergestellt, wobei 4,6-Dichloro-2-phenyl-pyrimidin durch 4,6-Dichloro-2-i-propyl-pyrimidin ersetzt wird.

NMR-Daten (in CDCl₃): Signale bei 6,5 ppm (Singulett für 1 H), 4,4 ppm (Dublett für 2 H), 3,1 ppm (Septett für 1 H), 1,0-2,2 ppm (Multiplett für 2 H), 1,3 ppm (Dublett für 6 H) und 1,0 ppm (Dublett für 6 H).

Beispiel 23: Herstellung von 6-Chloro-4-(2-ethylhexyloxy)-2-i-propyl-pyrimidin

Die Verbindung des Beispiels 23 wird analog zu der Verbindung des Beispiels 3 hergestellt, wobei 4,6-Dichloro-2-phenyl-pyrimidin durch 4,6-Dichloro-2-i-propyl-pyrimidin und 3-Methylbutanol durch 2-Ethylhexanol ersetzt werden.

NMR-Daten (in CDCl₃): Signale bei 6,5 ppm (Singulett für 1 H), 4,3 ppm (Dublett für 2 H), 3,1 ppm (Septett für 1 H) und 0,7-2,1 ppm (Multiplett für 21 H).

35

Beispiel 24: Herstellung von 6-Chloro-4-(3-methyl-but-1-oxy)-2-decyl-pyrimidin

Die Verbindung des Beispiels 24 wird analog zu der Verbindung des Beispiels 3 hergestellt, wobei 4,6-Dichloro-2-phenyl-pyrimidin durch 4,6-Dichloro-2-decyl-pyrimidin ersetzt wird.

NMR-Daten (in CDCl₃): Signale bei 6,5 ppm (Singulett für 1 H), 4,4 ppm (Dublett für 2 H), 2,8 ppm (Triplet für 2 H) und 0,7-2,1 ppm (Multiplett für 28 H).

Beispiel 25: Herstellung von 6-Chloro-4-(2-ethylhexyloxy)-2-decyl-pyrimidin

Die Verbindung des Beispiels 25 wird analog zu der Verbindung des Beispiels 3 hergestellt, wobei 4,6-Dichloro-2-phenyl-pyrimidin durch 4,6-Dichloro-2-decyl-pyrimidin und 3-Methylbutanol durch 2-Ethylhexanol ersetzt werden.

NMR-Daten (in CDCl₃): Signale bei 6,5 ppm (Singulett für 1 H), 4,3 ppm (Dublett für 2 H), 2,8 ppm (Triplet für 2 H) und 0,7-2,0 ppm (Multiplett für 34 H).

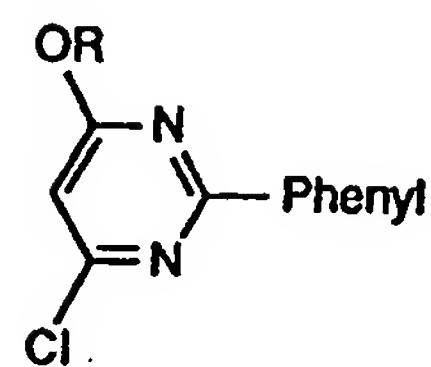
50

Beispiele 26-35:

Die Verbindungen der Beispiele 26-35 werden analog zu den Verbindungen der Beispiele 3, 4 oder 43.3 unter Verwendung der jeweiligen Alkohole bzw. Alkoholate hergestellt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 3 zusammengestellt.

55

5



10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 3

Bsp.	R	Schmelzbereich [°C]	Elementaranalyse [%] Atom/berechnet/gefunden	Herstellungs- methode
26	Methyl	66-71	C: 62,3 62,1 H: 4,2 4,5 N: 9,1 8,6 Cl: 11,5 11,0	D
27	Ethyl	52-69	C: 63,3 63,2 H: 4,7 4,6 N: 8,7 8,3 Cl: 11,0 11,0	Z
28	i-Propyl	57-64	C: 62,8 62,8 H: 5,3 5,3 N: 11,3 11,1 Cl: 14,3 14,2	C
29	i-Butyl	braune Flüssig- keit	C: 64,0 64,3 H: 5,8 5,9 N: 10,7 10,5 Cl: 13,5 13,2	C
30	Decyl	40-45	C: 69,3 67,2 H: 7,9 7,2 N: 8,1 8,5 Cl: 10,2 13,0	C
31	2-Ethyl- hexyl	gelbes Oel	C: 68,1 67,8 H: 6,9 7,3 N: 8,8 8,7	C
32	Cyclohexyl	44-48	C: 66,6 66,7 H: 5,9 6,1 N: 9,7 8,9 Cl: 12,3 11,5	Z
33	Cyclohexyl- methyl	55-63	C: 67,4 66,4 H: 6,3 6,1 N: 9,3 9,3 Cl: 11,7 13,1	Z
34	Methoxyethyl	43-46	+)	C
35	Phenoxyethyl	123-127	C: 66,2 66,0 H: 4,6 4,8 N: 8,6 8,5 Cl: 10,8 11,1	Z

D: Herstellung analog zu Beispiel 4

C: Herstellung analog zu Beispiel 3

Z: Herstellung analog zu Beispiel 43.3

5 +): NMR-Daten (CDCl_3): Signale bei 8,3 ppm (Multiplett für 2 H), 7,4 ppm (Multiplett für 3 H), 6,6 ppm (Singulett für 1 H), 4,6 ppm (Multiplett für 2 H), 3,7 ppm (Multiplett für 2 H) und 3,4 ppm (Singulett für 3 H)

10

Beispiel 36: Herstellung von 6-Chloro-2-p-chlorphenyl-4-(2-ethylhexyloxy)-pyrimidin

36.1: p-Chlorbenzamidin-hydrochlorid

(vgl. F.C. Schaefer und A.P. Krapcho, Journal of the Chemical Society, Vol. 27, (1962), 1255)

15 Es werden 275,14 g (2 Mol) 4-Chlorbenzonitril, 427,9 g Ammoniumchlorid (8 Mol) und 681,2 g (40 Mol) Ammoniak in einen 6,3 l Autoklaven gegeben. Der Druck steigt auf ca. 10 bar. Während 18 h wird auf 125 °C erhitzt, wobei der Druck auf 65 bar ansteigt. Der feste Rückstand wird in 2 l heissem Wasser gelöst, warm filtriert und die Wasserphase mit 30 %iger NaOH basisch eingestellt. Die entstehende Suspension wird filtriert. Es werden 240,8 g (63,1 % d. Theorie) des Produktes mit einem Schmelzpunkt von 158,4-158,5 °C erhalten.

20

Elementaranalyse:					
ber.:	C:	54,4 %	gef.:	C:	54,2 %
	H:	4,6 %		H:	4,6 %
	N:	18,1 %		N:	17,7 %
	Cl:	22,9 %		Cl:	22,9 %

30

36.2: 2-p-Chlorphenyl-hydroxypyrimidon

In einem 2,5 l Sulfierkolben werden unter Schutzgasatmosphäre 500 ml Methanol und 280,9 g (1,56 Mol) einer 30 %igen Lösung von Natriummethanolat in Methanol gemischt. Dazu werden 120,4 g (0,78 Mol) p-Chlorbenzamidin-hydrochlorid gegeben und 30 min am Rückfluß erwärmt. Danach werden 89,4 ml (103,05 g, 0,78 Mol) Dimethylmalonat während einer Zeit von 1,5 h zugetropft. Es wird eine weitere Stunde reagieren lassen. Danach wird die Reaktionsmischung abgekühlt und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in 2 l Wasser suspendiert und mit Essigsäure auf einen pH-Wert von 3-4 angesäuert. Die Suspension wird abfiltriert, der Filterkuchen mit Wasser gewaschen und anschließend getrocknet. Es werden 169,4 g (97,6 % d. Theorie) des Produktes erhalten. Der Schmelzpunkt liegt über 250 °C.

40

Elementaranalyse:

45

ber.:	C:	54,0 %	gef.:	C:	53,4 %
	H:	3,2 %		H:	3,3 %
	N:	12,6 %		N:	12,2 %
	Cl:	15,9 %		Cl:	15,8 %

50

36.3: 2-p-Chlorphenyl-4,6-dichloropyrimidin

In einem 2,5 l Sulfierkolben werden unter Schutzgasatmosphäre 90 g (0,4 Mol) 2-p-Chlorphenyl-hydroxypyrimidon mit 1 l Chlorbenzol auf 50 °C erwärmt. Es werden 219,7 ml Phosphoroxychlorid (2,4 Mol) während ca. 3 h so zugetropft, daß die Temperatur bei 50 °C bleibt. Danach werden während ca. 1 Stunde 256 ml (1,6 Mol) Dimethylanilin zugetropft, wobei die Temperatur wieder bei 50 °C gehalten wird. Anschließend wird ca. 16 h auf 130 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung werden 2 l Eiswasser zugegeben, die Phasen getrennt und die wäßrige Phase mit Chlorbenzol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingeengt. Der

Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert. Es werden 42,8 g (51,5 % d. Theorie) des Produktes mit einem Schmelzpunkt von 124,0-124,1 °C erhalten.

5

Elementaranalyse:					
	ber.: C:	46,3 %	gef.: C:	46,3 %	
10	H:	1,9 %	H:	2,1 %	
	N:	10,8 %	N:	10,6 %	
	Cl:	41,0 %	Cl:	40,3 %	

10

36.4: 6-Chloro-2-(p-chlorphenyl)-4-(2-ethylhexyloxy)-pyrimidin

15

Die Umsetzung des 2-(p-Chlorophenyl)-4,6-dichlorpyrimidins zum 6-Chloro-2-(p-chlorphenyl)-4-(2-ethylhexyloxy)-pyrimidin erfolgt analog zu der im Beispiel 3 beschriebenen Methode, wobei 4,6-Dichlor-2-phenyl-pyrimidin durch 4,6-Dichloro-2-(p-chlorphenyl)-pyrimidin und 3-Methylbutanol durch 2-Ethylhexanol ersetzt werden.

20

Elementaranalyse:					
	ber.: C:	61,2 %	gef.: C:	62,7 %	
25	H:	6,3 %	H:	6,7 %	
	N:	7,9 %	N:	7,2 %	
	Cl:	20,1 %	Cl:	18,9 %	

25

30

Beispiel 37: Herstellung von 6-Chloro-2-(p-chlorphenyl)-4-phenoxyethoxy-pyrimidin

Die Verbindung des Beispiels 37 wird analog zu der Verbindung des Beispiels 36 hergestellt, wobei jedoch bei der Umsetzung des 4,6-Dichlor-Eduktes nicht nach der Methode des Beispiels 3, sondern nach der des Beispiels 43.3 gearbeitet wird.

35

Beispiel 38: Herstellung von 4-Chloro-6-(3-methyl-but-1-oxy)-2-(p-octylphenylthio)-pyrimidin

38.1: p-Octylthiobenzonitril

40

In einem Sulfierkolben werden unter Schutzgasatmosphäre 103,2 g (0,75 Mol) p-Chlorbenzonitril, 140 g Kaliumcarbonat und 143,2 ml (0,825 Mol) Octanthoni in Dimethylacetamid während ca. 16 h bei 100 °C gerührt. Die entstandene weiße abgekühlte Suspension wird auf Eiswasser gegossen und mit Dichlormethan mehrmals extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und eingeengt. Es resultieren 193,1 g Rohprodukt. Das Produkt wird bei 92 °C/0,1 mmHg destilliert.

45

38.2: 2-(p-Octylphenylthio)-hydroxypyrimidon (ohne Isolierung der Amidin-Zwischenstufe)

50

In einem 2,5 l Sulfierkolben werden 100 g (0,404 Mol) 4-Octylthiobenzonitril in 300 ml Xylo gelöst und 41 g (0,525 Mol) einer 50 %igen Suspension von Natriumamid in Toluol zugegeben. Die Suspension wird auf 135 °C erhitzt. Nach 3,5 h haben die Edukte vollständig reagiert (Kontrolle: Dünnschichtchromatographisch). Die Reaktionsmischung wird auf 60 °C abgekühlt und 200 ml Methanol werden langsam zugeropft. Zu der beige farbenen Mischung werden dann 46,3 ml (0,404 Mol) Dimethylmalonat in 100 ml Methanol bei 60 °C während einer Stunde getropft. Die schwer rührbare Suspension wird mit 200 ml Methanol verdünnt und bei Raumtemperatur ca. 16 h stehen gelassen. Danach wird der pH-Wert mit Essigsäure auf 3 eingestellt und die viskose Mischung filtriert. Der feste Rückstand wird mit Wasser gewaschen und bei 40 °C getrocknet. Es resultieren 68,5 % der Theorie des Produktes mit einem Schmelzpunkt von >250 °C.

55

Elementaranalyse:					
ber.:	C:	65,0 %	gef.:	C:	64,7 %
	H:	7,3 %		H:	7,1 %
	N:	8,4 %		N:	8,0 %
	S:	9,6 %		S:	9,6 %

5

10

38.3: 4,6-Dichloro-2-(p-octylphenylthio)-pyrimidin

4,6-Dichloro-2-(p-octylphenylthio)-pyrimidin wird analog zu der Verbindung des Beispiels 36.3 aus 2-(p-Octylphenylthio)-hydroxypyrimidon in einer Ausbeute von 97,1 % erhalten.

15

20

25

Elementaranalyse:					
ber.:	C:	58,5 %	gef.:	C:	58,6 %
	H:	6,0 %		H:	6,1 %
	N:	7,6 %		N:	7,7 %
	S:	8,7 %		S:	9,0 %
	Cl:	19,2 %		Cl:	18,0 %

30

35

40

Elementaranalyse:					
ber.:	C:	65,6 %	gef.:	C:	65,8 %
	H:	7,9 %		H:	8,0 %
	N:	6,7 %		N:	6,6 %
	S:	7,6 %		S:	7,7 %
	Cl:	8,4 %		Cl:	8,4 %

Beispiele 39-40:

Die Verbindungen der Beispiele 39 und 40 werden aus 4,6-Dichloro-2-(p-octylphenylthio)-pyrimidin analog zu den in der folgenden Tabelle 4 angegebenen Herstellungsmethoden erhalten.

45

50

55

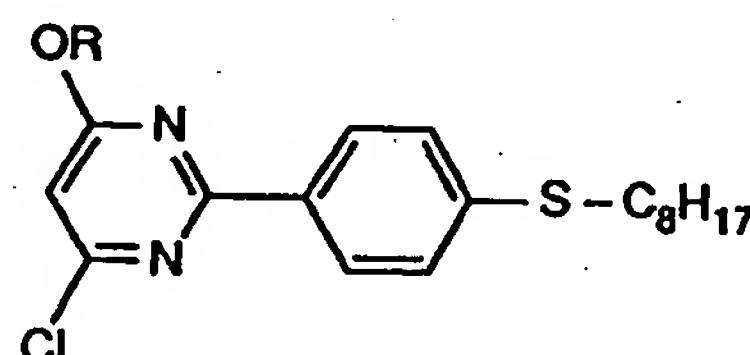


Tabelle 4

Beispiel	R	Elementaranalyse [%] Atom/ber./gef.			
		C:	H:	N:	S:
39	Ethyl	63,4	7,2	7,4	8,5
					Cl: 9,4
40	Phenoxyethyl	66,3	6,6	6,0	6,8
					Cl: 7,5
					6,7

Beispiel 41: 2-Butoxyphenyl-4-chloro-6-(3-methyl-but-1-oxy)-pyrimidin41.1: p-Butoxybenzonitril

In einem Sulfierkolben werden unter Schutzgasatmosphäre 250 ml Butanol und 15,2 g (0,66 Mol) Natrium solange erhitzt, bis das Metall abreagiert hat. Nach dem Abkühlen wird portionsweise p-Chlorbenzonitril zugegeben und die Reaktionsmischung anschließend ca. 16 h am Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte Mischung wird auf Wasser gegossen und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die organische Phase wird dann mit MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösemittel eingeengt. Es werden 95 % d. Theorie des Titelproduktes erhalten.

Elementaranalyse:					
ber.:	C:	75,4 %	gef.:	C:	75,4 %
	H:	7,4 %		H:	7,5 %
	N:	8,8 %		N:	8,1 %

41.2: 2-(p-Butoxyphenyl)-hydroxypyrimidon

Das Titelprodukt wird analog zur Verbindung des Beispiels 38.2 aus p-Butoxybenzonitril in einer Ausbeute von 83,3 % d. Theorie erhalten. Das Produkt schmilzt bei 259-265 °C.

Elementaranalyse:					
ber.:	C:	64,6 %	gef.:	C:	64,5 %
	H:	6,2 %		H:	6,2 %
	N:	10,8 %		N:	10,6 %

41.3: 2-(p-Butoxyphenyl)-4,6-dichlorpyrimidin

Das Titelprodukt wird analog zur Verbindung des Beispiels 38.3 aus 2-(p-Butoxyphenyl)-hydroxypyrimidon in einer Ausbeute von 46 % d. Theorie erhalten. Das Produkt schmilzt bei 54-58 °C.

Elementaranalyse:					
ber.:	C:	56,6 %	gef.:	C:	56,6 %
	H:	4,8 %		H:	4,9 %
	N:	9,4 %		N:	9,4 %
	Cl:	23,9 %		Cl:	23,8 %

5

10

41.4: 2-Butoxyphenyl-4-chloro-6-(3-methyl-but-1-oxy)-pyrimidin

Die Herstellung von 2-Butoxyphenyl-4-chloro-6-(3-methyl-but-1-oxy)-pyrimidin erfolgt nach der Methode des Beispiels 3 aus 2-(p-Butoxyphenyl)-4,6-dichloropyrimidin. Es werden 87 % d. Theorie, mit einem Schmelzbereich von 47-50 °C erhalten.

15

Elementaranalyse:					
ber.:	C:	65,4 %	gef.:	C:	65,6 %
	H:	7,2 %		H:	7,3 %
	N:	8,0 %		N:	7,7 %
	Cl:	10,2 %		Cl:	9,9 %

25

Beispiel 42: Herstellung von 2-Butoxyphenyl-4-chloro-6-(2-ethylhexyloxy)-pyrimidin

Die Herstellung erfolgt nach der Methode des Beispiels 43.3 aus 2-(p-Butoxyphenyl)-4,6-dichloropyrimidin. Es werden 96,8 % d. Theorie erhalten.

30

Elementaranalyse:					
ber.:	C:	67,6 %	gef.:	C:	67,5 %
	H:	8,0 %		H:	7,9 %
	N:	7,2 %		N:	7,3 %
	Cl:	9,1 %		Cl:	9,4 %

40

Beispiel 43: Herstellung von 4-Chloro-2-(p-methylphenylthio)-6-phenoxyethoxy-pyrimidin

45

43.1: 2-(p-Methylphenylthio)-hydroxypyrimidon

Die Titelverbindung wird durch Umsetzung von 6-(Methylthio)benzonitril mit Natrium- amid zum entsprechenden Amidin und Umsetzung desselben -ohne vorherige Isolierung- mit Dimethylmalonat entsprechend der im Beispiel 38.2 beschriebenen Methode mit einer Ausbeute von 63,3 % d. Theorie und einem Schmelzpunkt von >250 °C erhalten.

50

55

Elementaranalyse:					
ber.:	C:	56,4 %	gef.:	C:	55,5 %
	H:	4,3 %		H:	4,4 %
	N:	12,0 %		N:	11,5 %
	S:	13,7 %		S:	13,2 %

43.2: 4,6-Dichloro-2-(p-methylphenylthio)-pyrimidin

Die Titelverbindung wird durch Umsetzung des unter 43.1 beschriebenen Pyrimidons entsprechend der

unter 38.3 beschriebenen Methode erhalten. Die Ausbeute beträgt 74,2 % d. Theorie, der Schmelzpunkt nach Umkristallisation liegt bei 111,6-113,4 °C.

5

Elementaranalyse:					
	ber.: C:	48,7 %	gef.: C:	48,7 %	
	H:	3,0 %	H:	3,1 %	
10	N:	10,3 %	N:	10,6 %	
	S:	11,8 %	S:	12,0 %	
	Cl:	26,2 %	Cl:	25,8 %	

10

15

20

25

43.3: 4-Chloro-2-(p-methylphenylthio)-6-phenoxyethoxy-pyrimidin

In einem Sulfierkolben werden 150 ml 2-Methyl-2-butanol, 2,33 g (0,101 Mol) Natrium, 13 ml 2-Phenoxyethanol und eine Spur Eisen-III-chlorid zum Rückfluß erhitzt. Die Suspension wird solange am Rückfluß gehalten, bis das Natrium abreagiert hat. Diese Mischung wird nach dem Abkühlen unter Argon in einen Tropftrichter überführt und bei 0 °C während 1,5 h zu einer Mischung von 25 g 4,6-Dichloro-2-(p-methylphenylthio)-pyrimidin in 150 ml absolutem Tetrahydrofuran getropft. Die Reaktionsmischung wird im Laufe von ca. 16 h auf 20 °C erwärmen lassen. Die Mischung wird dann auf Eiswasser gegossen und mit Toluol mehrmals extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und eingeengt. Es resultieren 65 % d. Theorie des Titelproduktes mit einem Schmelzbereich von 128-132 °C.

30

35

Elementaranalyse:					
	ber.: C:	61,2 %	gef.: C:	61,0 %	
	H:	4,6 %	H:	4,6 %	
30	N:	7,5 %	N:	7,4 %	
	S:	8,6 %	S:	8,7 %	
35	Cl:	9,5 %	Cl:	9,8 %	

Beispiel 44: Herstellung von 4-Chloro-6-ethyloxy-2-(p-methylphenylthio)-pyrimidin

40

Die Herstellung erfolgt analog zu der in Beispiel 4 beschriebenen Methode, wobei 2,4,6-Trichlorpyrimidin durch 4,6-Dichloro-2-(p-methylphenylthio)-pyrimidin ersetzt wird. Es resultieren 82 % d. Theorie der Titelverbindung mit einem Schmelzbereich von 94-97 °C.

45

50

Elementaranalyse:					
	ber.: C:	55,6 %	gef.: C:	55,7 %	
	H:	4,7 %	H:	4,7 %	
45	N:	10,0 %	N:	9,8 %	
	S:	11,4 %	S:	11,4 %	
50	Cl:	12,6 %	Cl:	12,6 %	

55

Beispiel 45: Herstellung von 4-Chloro-2-(p-methylphenylthio)-6-(3-methyl-but-1-oxy)-pyrimidin

Die Herstellung erfolgt analog zu der in Beispiel 3 beschriebenen Methode, wobei 4,6-Dichloro-2-phenylpyrimidin durch 4,6-Dichloro-2-(p-methylphenylthio)-pyrimidin ersetzt wird. Es resultieren 92,4 % d. Theorie

der Titelverbindung mit einem Schmelz- bereich von 83-86 °C.

NMR-Daten (CDCl_3): Signale bei 8,3 ppm, 8,16 ppm, 7,3 ppm, 7,16 ppm (AA'BB'-System 4 H), 6,5 ppm (Singulett, 1 H), 4,5 ppm (Triplet, 2 H), 2,5 ppm (Singulett, 3 H), 1,7 ppm (Triplet, 2 H), 0,9 ppm (Dublett, 6 H).

Beispiel 46: Herstellung von 4-Chloro-2-(p-methylphenylthio)-6-(2-ethylhexyloxy)-pyrimidin

Die Herstellung erfolgt analog zu der in Beispiel 3 beschriebenen Methode, wobei 4,6-Dichloro-2-phenylpyrimidin durch 4,6-Dichloro-2-(p-methylphenylthio)-pyrimidin und 3-Methylbutanol durch 2-Ethylhexanol ersetzt werden. Man erhält die Titelverbindung als Harz in einer Ausbeute von 85 % d. Theorie.

NMR-Daten (CDCl_3): Signale bei 8,3 ppm, 8,1 ppm, 7,2 ppm, 7,1 ppm (AA'BB'-System, 4 H), 6,5 ppm (Singulett, 1 H), 4,4 ppm (Triplet, 2 H), 2,5 ppm (Singulett, 3 H), 0,8-2,0 ppm (Multiplett, 15 H).

Beispiel 47: Herstellung von 2-(Biphenyl)-4-chloro-6-(3-methyl-but-1-oxy)-pyrimidin

47.1: 2-(Biphenyl)-hydroxypyrimidon

Die Herstellung der Titelverbindung erfolgt analog zu der im Beispiel 38.2 beschriebenen Methode, wobei das p-Chlorbenzonitril durch p-Phenylbenzonitril ersetzt wird. Es resultieren 62 % d. Theorie mit einem Schmelzpunkt >250 °C.

Elementaranalyse:					
ber.:	C:	72,2 %	gef.:	C:	71,6 %
	H:	4,6 %		H:	4,6 %
	N:	10,6 %		N:	10,0 %

47.2: 2-(Biphenyl)-4,6-dichloro-pyrimidin

Die Herstellung der Titelverbindung erfolgt analog zu der im Beispiel 38.3 beschriebenen Methode. Es resultieren 62 % d. Theorie mit einem Schmelzpunkt von 115,0-115,4 °C.

Elementaranalyse:					
ber.:	C:	63,8 %	gef.:	C:	63,9 %
	H:	3,3 %		H:	3,6 %
	N:	9,3 %		N:	8,8 %
	Cl:	23,5 %		Cl:	22,6 %

47.3: 2-(Biphenyl)-4-chloro-6-(3-methyl-but-1-oxy)-pyrimidin

Herstellungsmethode und physikalische Daten der Titelverbindung sind der Tabelle 5 zu entnehmen.

Beispiele 48-49:

Die Verbindungen der Beispiele 48 und 49, sowie deren physikalische Daten, sind der nachfolgenden Tabelle 5 zu entnehmen.

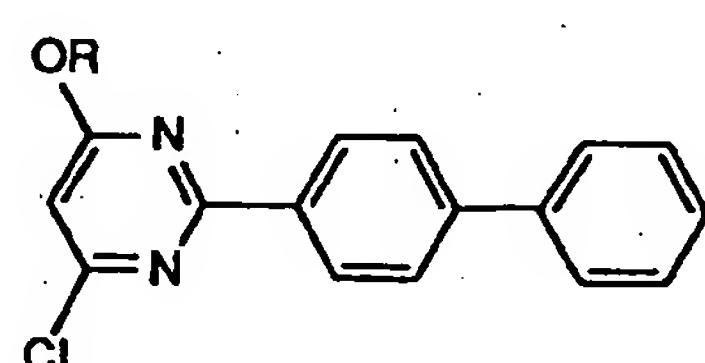


Tabelle 5

Beispiel	R	Schmelzbereich [°C]	Synthese	Ausbeute [%]	Elementaranalyse [%] Atom / ber. / gef.	
47.3	3-Methylbut-1-yl	53-57	Z	57	C: 71,5 H: 6,0 N: 7,9 Cl: 10,1	71,5 6,0 7,7 9,8
48	2-ethylhexyl	Harz	A	80,3	C: 72,8 H: 7,1 N: 7,1 Cl: 9,0	72,8 6,8 6,8 9,2
49	Phenoxyethyl	123-127	Z	72	C: 71,6 H: 4,8 N: 7,0 Cl: 8,8	71,3 4,7 6,9 8,3

A: Herstellung analog zu Beispiel 1

Z: Herstellung analog zu Beispiel 43.3

Beispiel 50: Herstellung von 4-Chloro-2-(p-phenylphenylthio)-6-(3-methyl-but-1-oxy)-pyrimidin50.1: 2-(Phenylthiophenyl)-benzonitril

Die Verbindung wird analog zur im Beispiel 38.1 beschriebenen Methode hergestellt. Die erhaltenene Titelverbindung hat einen Schmelzbereich von 110-115 °C.

50.2: 2-(Phenylthiophenyl)-hydroxypyrimidon

Die Titelverbindung wird analog zu der Verbindung des Beispiels 38.2 hergestellt. Sie wird in einer Ausbeute von 63,8 % d. Theorie mit einem über 250 °C liegenden Schmelzpunkt erhalten.

Elementaranalyse:						
ber.:	C:	64,9 %	gef.:	C:	64,5 %	
	H:	4,1 %		H:	4,2 %	
	N:	9,5 %		N:	9,2 %	
	S:	10,8 %		S:	10,8 %	

50.3: 4,6-Dichloro-2-(p-phenylthiophenyl)-pyrimidin

Die Titelverbindung wird analog zu der Verbindung des Beispiels 38.3 hergestellt. Sie wird in einer Ausbeute von 91,9 % d. Theorie mit einem Schmelzbereich von 94-97 °C erhalten.

Elementaranalyse:						
ber.:	C:	57,7 %	gef.:	C:	58,5 %	
	H:	3,0 %		H:	3,3 %	
	N:	8,4 %		N:	8,4 %	
	S:	9,6 %		S:	9,6 %	
	Cl:	21,3 %		Cl:	19,2 %	

50.4: 4-Chloro-2-(p-phenylthiophenyl)-6-(3-methyl-but-1-oxy)-pyrimidin

Die Verbindung des Beispiels 50.4, sowie deren Herstellungsmethode und physikalische Daten sind in der Tabelle 6 enthalten.

Beispiele 51-52:

5 Die Edukte für die Verbindungen der Beispiele 51 und 52 werden analog zu den Verbindungen der Beispiele 38.1-38.3 hergestellt. Die Umsetzung zum Endprodukt erfolgt nach der in der nachstehenden Tabelle 6 angegebenen Methode.

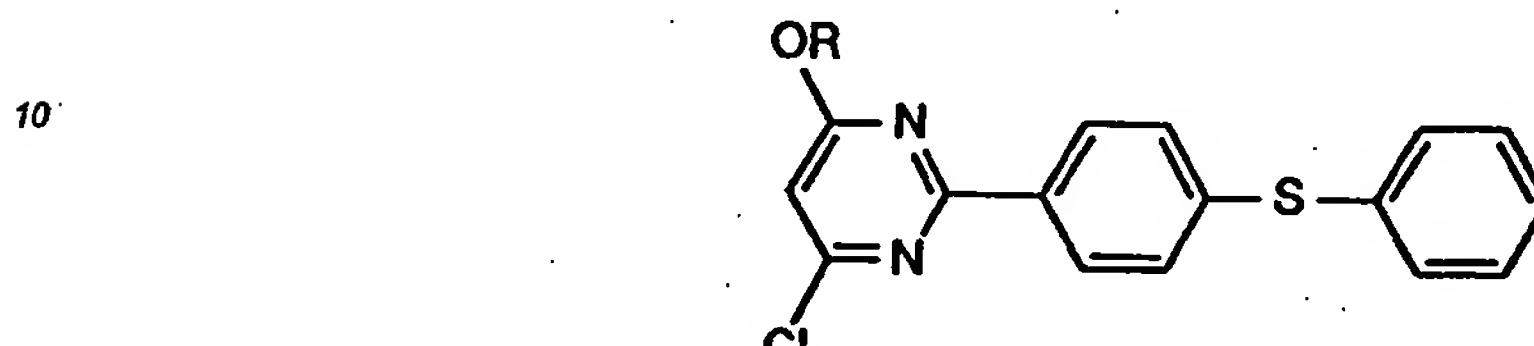


Tabelle 6

Bei-spiel	R	Schmelz-bereich [°C]	Ausbeute [%]	Syn-these	Elementaranalyse [%] Atom / ber. / gef.
50.4	3-Methyl-but-1-yl	47-51	42	Z	C: 65,5 65,3 H: 5,5 5,4 N: 7,3 7,3 S: 8,3 8,5 Cl: 9,2 9,1
51	2-Ethyl-hexyl	viskose Flüssig-keit	80	Z	C: 67,5 68,5 H: 6,4 6,8 N: 6,6 6,1 S: 7,5 7,2 Cl: 8,3 7,5
52	Phenoxy-ethyl	101-105	54	Z	C: 66,3 66,2 H: 4,4 4,5 N: 6,4 6,3 S: 7,4 7,5 Cl: 8,2 7,7

Z: Herstellungsmethode analog zu Beispiel 43.3

40 Beispiel 53: Herstellung von 4-Chloro-2-(p-dimethylaminophenyl)-6-(3-methyl-but-1-oxy)-pyrimidin

53.1: 2-(p-Dimethylaminophenyl)-hydroxypyrimidinon

Das Titelprodukt wird analog zu der Verbindung des Beispiels 38.2 hergestellt und in einer Ausbeute von 84,1 % d. Theorie mit einem Schmelzpunkt von über 250 °C erhalten.

45

Elementaranalyse:					
ber.:	C:	62,3 %	gef.:	C:	56,9 %
	H:	5,7 %		H:	6,1 %
	N:	18,2 %		N:	16,4 %

53.2: 2-(p-Dimethylaminophenyl)-4,6-dichlorpyrimidin

Die Verbindung wird analog zu der Verbindung des Beispiels 38.3 hergestellt. Man erhält sie in einer Ausbeute von 63,8 % d. Theorie mit einem Schmelzbereich von 168,5-169,5 °C.

Elementaranalyse:

5	ber.: C: 53,8 % H: 4,1 % N: 15,7 % Cl: 26,4 %	gef.: C: 54,6 % H: 4,3 % N: 15,7 % Cl: 25,2 %
---	--	--

- 10 53.3: 4-Chloro-2-(p-dimethylaminophenyl)-6-(3-methyl-but-1-oxy)-pyrimidin Das Titelprodukt wird nach der Methode des Beispiels 43.3 hergestellt. Man erhält es in einer Ausbeute von 75,3 % d.Theorie mit einem Schmelzbereich von 83-93 °C.

Elementaranalyse:						
	ber.: C:	63,8 %	gef.: C:	63,7 %		
15	H:	6,9 %	H:	6,8 %		
	N:	13,1 %	N:	13,3 %		
20	Cl:	11,1 %	Cl:	11,1 %		

Beispiel 54: Herstellung von 4-Chloro-2-pyrrolo-6-(3-methyl-but-1-oxy)-pyrimidin

- 25 54.1: 4,6-Dichloro-2-pyrrolo-pyrimidin
 19,7 g (0,12 Mol) 2-Amino-4,6-dichloropyrimidin, 37 g (0,24 Mol) Dimethoxytetrahydrofuran und 0,05 g p-Toluolsulfonsäure werden auf 140 °C erhitzt, und das entstehende Methanol wird sofort abdestilliert. Danach wird 2 h bei 140 °C gerührt, abgekühlt und mit Dichlormethan verdünnt. Nach der Filtration über SiO₂ wird das Lösemittel entfernt und das Produkt säulenchromatographisch mit Hexan als Laufmittel gereinigt. Es resultieren 16,3 g, das sind 63,2 % d. Theorie. Nach der Umkristallisation aus Methanol hat das Produkt einen Schmelzpunkt von 53,3-56,3 °C.
- 54.2: 4-Chloro-2-pyrrolo-6-(3-methyl-but-1-oxy)-pyrimidin
 4-Chloro-2-pyrrolo-6-(3-methyl-but-1-oxy)-pyrimidin wird analog zu der Methode des Beispiels 3 aus 4,6-Dichloro-2-pyrrolo-pyrimidin hergestellt.
 NMR-Daten (CDCl₃): Signale bei 7,6 ppm (Triplet, 2 H), 6,4 ppm (Singulett, 1 H), 6,2 ppm (Triplet, 2 H), 4,4 ppm (Triplet, 2 H), 1,7 ppm (Triplet, 3 H) und 1,0 ppm (Dublett, 6 H).

Beispiel 55: Herstellung von 4,6-Di(3-methyl-but-1-oxy)-2-phenyl-pyrimidin

- 40 Die Herstellung erfolgt analog zu der im Beispiel 12.1 beschriebenen Methode, wobei das Trichlorpyrimidin durch 4,6-Dichloro-2-phenyl-pyrimidin ersetzt wird. Es resultieren 89,3 % d.Theorie einer gelben Flüssigkeit.

Elementaranalyse:						
	ber.: C:	73,1 %	gef.: C:	73,1 %		
45	H:	8,6 %	H:	8,6 %		
	N:	8,5 %	N:	8,6 %		

Beispiel 56: Herstellung von 5-Brom-4,6-di(3-methyl-but-1-oxy)-2-phenyl-pyrimidin

- 55 Das Titelprodukt wird analog zu der in Beispiel 12.2 beschriebenen Methode in einer Ausbeute von 72,4 % d. Theorie als farblose Flüssigkeit erhalten.

5

10

Elementaranalyse:					
ber.:	C:	59,0 %	gef.:	C:	59,4 %
	H:	6,7 %		H:	6,7 %
	N:	6,9 %		N:	6,8 %
	Br:	19,6 %		Br:	19,3 %

Beispiel 57: Herstellung von 6-Chloro-4-(2-ethylhexyl)-pyrimidin

Die Verbindung wird analog zur in Beispiel 3 beschriebenen Methode hergestellt, wobei 4,6-Dichlor-2-phenyl-pyrimidin durch 4,6-Dichlorpyrimidin und 3-Methylbutanol durch 2-Ethylhexanol ersetzt werden. Ausbeute: 76,2 % d. Theorie.
 NMR-Daten (CDCl_3): Signale bei 8,4 ppm (Singulett 1 H), 6,7 ppm (Singulett 1 H), 4,4 ppm (Dublett, 2 H) und 0,8-2,0 ppm (Multiplett, 15 H).

20 II) Herstellung der TitanoceneBeispiel 58: Herstellung von Bis[Cyclopentadienyl]-bis[6-chlor-2,4-di(3-methyl-but-1-oxy)-pyrimidinyl]titan

5,7 g (19,8 mmol) 6-Chlor-2,4-di(3-methyl-but-1-oxy)-pyrimidin werden in 40 ml absolutem Tetrahydrofuran (THF) in einem Kolben mit Magnetrührer und Argonzuleitung auf -40 °C gekühlt. Unter Röhren werden zu dieser Lösung 12,4 ml (19,8 mmol) einer 1,6 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan getropft. 2,25 g (9 mmol) festes Dicyclopentadienyltitanchlorid werden bei -40 °C zu der entstandenen orangen Lösung gegeben. Die entstandene Suspension wird langsam auf 25 °C erwärmen lassen. Danach wird die Mischung auf 40 ml Wasser gegossen und über ®Hyflo filtriert. Nach dem Abtrennen der wässrigen Phase wird die rote organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und am Rotationsverdampfer eingeengt. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie (SiO_2 ; Laufmittel: Essigester/Siedegrenzenbenzin [80-110 °C] 5:95) gereinigt. Man erhält 2,7 g (40 % Ausbeute) der Titelverbindung mit einem Schmelzbereich von 89-96 °C.

35

40

Elementaranalyse:					
ber.:	C:	60,9 %	gef.:	C:	60,0 %
	H:	7,3 %		H:	7,4 %
	N:	7,5 %		N:	6,9 %
	Cl:	9,5 %		Cl:	9,4 %

Beispiele 59-65:

45

Die Verbindungen der Beispiele 60-66 werden analog zu der Verbindung des Beispiels 58 hergestellt. Ihre Strukturen und physikalischen Daten sind der nachfolgenden Tabelle 7 zu entnehmen.

50

55

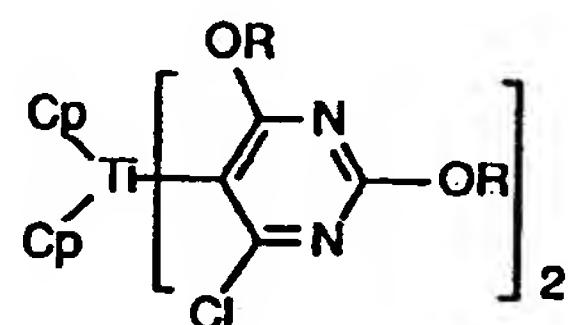


Tabelle 7:

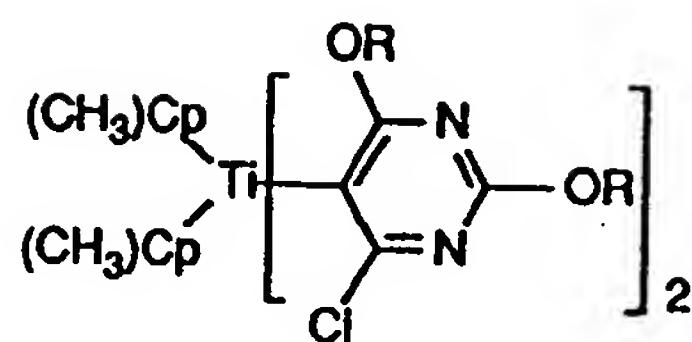
	Bsp.	R	Schmelzbereich[°C]	Ausbeute [%]	Elementaranalyse [%] Atom/berechnet/gefunden	
5	59	Methyl	175-178	-	-	
10	60	Ethyl	140-150	55,2	C: 53,7	53,8
15					H: 5,5	5,0
20					N: 9,6	9,5
25	61	iso-Propyl	170-175	38,2	Cl: 12,2	12,0
30	62	Methoxy-ethyl	-	28,6	C: 56,5	56,6
35					H: 6,0	5,8
40	63	Cyclo-hexyl*	89-96	13,9	N: 8,8	8,1
45					Cl: 11,1	10,5
50	64	Cyclo-hexyl-methyl	164-172	49,0	C: 51,4	50,9
55					H: 5,5	5,5
60	65	Benzyl	168-175	30,6	N: 8,0	8,2
65					Cl: 10,1	10,2
70					C: 63,2	63,4
75					H: 6,8	7,1
80					N: 7,0	6,6
85					Cl: 8,9	8,9
90					C: 64,7	65,3
95					H: 7,3	7,9
100					N: 6,6	6,5
105					Cl: 8,3	7,8
110					C: 66,6	65,9
115					H: 4,6	4,9
120					N: 6,8	6,1
125					Cl: 8,6	7,7

*Für die Flashchromatographie wurde Essigester/Hexan 20:80 als Laufmittel verwendet

50

Beispiele 66-67:

Die Verbindungen der Beispiele 66 und 67 werden analog zu der Verbindung des Beispiels 58 hergestellt, wobei das Dicyclopentadienyltitandichlorid durch Bis(methyl- cyclopentadienyl)titandichlorid ersetzt wird. Strukturen und physikalische Daten der Verbindungen sind der Tabelle 8 zu entnehmen.



10

Tabelle 8:

Bsp.	R	Schmelzbereich [°C]	Ausbeute [%]	Elementaranalyse [%] Atom/berechnet/gefunden		
66	Methyl	169-173	-	C: 55,2	55,5	
				H: 5,6	6,1	
				N: 9,2	8,4	
67	Ethyl	115-123	11	C: 57,4	56,4	
				H: 5,9	6,0	
				N: 10,3	10,1	

25

Beispiel 68: Herstellung von Chlor-bis(cyclopentadienyl)-(6-chlor-2,4-dicyclohexyl-oxy-pyrimidiny)titann

Unter Argon als Schutzgas werden 6,15 g (19,8 mmol) 6-Chlor-2,4-bis(cyclohexyloxy)- pyrimidin in 40 ml THF gelöst, auf -40 °C gekühlt, und 12,4 ml n-Butyllithium (1,6 M/Hexan) werden zugetropft. Zu der erhaltenen Lösung werden bei -40 °C 2,25 g (9 mmol) festes Biscyclopentadienyltitan dichlorid gegeben. Die Reaktionsmischung wird langsam von -40 °C auf 25 °C erwärmen lassen, danach auf 40 ml Wasser gegossen und über ®Hyflo filtriert. Nach dem Abtrennen der wässrigen Phase wird die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und am Rotationsverdampfer eingeengt. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie (SiO₂) getrennt. Man erhält 1,0 g der Verbindung aus Beispiel 63 und 0,9 g der Titelverbindung mit einem Schmelzbereich von 145-155 °C.

35

Elementaranalyse:					
ber.:	C:	59,7 %	gef.:	C:	60,3 %
	H:	6,2 %		H:	6,2 %
	N:	5,4 %		N:	6,9 %
	Cl:	13,6 %		Cl:	13,1 %

45

Beispiel 69: Herstellung von Bis[cyclopentadienyl]-bis[6-chlor-2-i-butyl-thio-4-(3-methyl-but-1-oxy)-pyrimidiny]titann

Die Verbindung des Beispiels 69 wird analog zu der Verbindung des Beispiels 58 hergestellt, wobei 6-Chlor-2,4-di(3-methyl-but-1-oxy)-pyrimidin durch 6-Chlor-2-i-butyl-thio-4-(3-methyl-but-1-oxy)-pyrimidin ersetzt wird.

Man erhält die Titelverbindung mit einem Schmelzbereich von 123-132 °C.

55

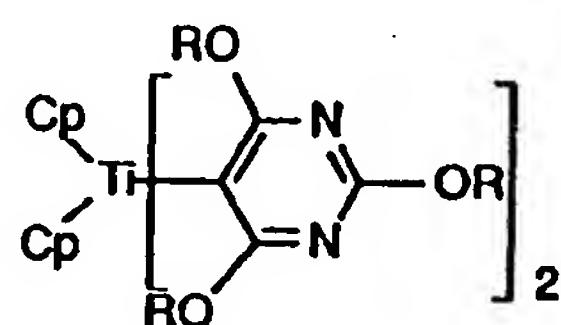
Beispiel 70: Herstellung von Bis[cyclopentadienyl]-bis[2,4-bis(1,1-dimethylpropyl-oxy)-pyrimidiny]titann

Die Verbindung des Beispiels 70 wird analog zu der Verbindung des Beispiels 58 hergestellt, wobei 6-Chlor-2,4-di(3-methyl-but-1-oxy)-pyrimidin durch 5-Brom-2,4-bis(1,1-di- methylpropoxy)-pyrimidin ersetzt wird. Die erhaltene Verbindung hat einen Schmelzbe- reich von 135-143 °C.

Beispiele 71-78:

Die Herstellung der Verbindungen der Beispiele 71-78 erfolgt analog zu der der Verbindung des Beispiels 58, wobei als Edukt jeweils das in 5-Stellung bromierte Pyrimidin Derivat verwendet wird.
Die Verbindungen der Beispiele 71-78 und ihre physikalischen Daten sind der Tabelle 9 zu entnehmen.

10



15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 9

Bsp.	R	Schmelzbereich [°C]	Ausbeute [%]	Elementaranalyse [%] Atom/berechnet/gefunden		
				C:	H:	N:
71	Methyl	118-119	99,8	C: H: N:	55,8 5,5 10,9	55,7 5,6 11,0
72	Ethyl	148-165	26,7	C: H: N:	60,0 6,7 9,3	59,8 6,8 9,2
73	i-Propyl	135-145	44,2	C: H: N:	63,2 7,7 8,2	62,2 7,6 8,1
74	Methoxyethyl	flüssig	39,9	C: H: N:	55,4 6,7 7,2	55,6 7,2 6,8
75	3-Methyl-but-1-yl	flüssig	46,3	C: H: N:	67,6 9,0 6,6	68,7 9,4 5,9
76	Cyclohexyl	75-85	13,5	C: H: N:	70,1 8,3 6,1	70,3 8,9 5,4
77	Cyclohexylmethyl	127-138	42,9	C: H: N:	71,4 8,8 5,6	70,5 8,9 5,2
78	Tetrahydrofuryl	Wachs	36,0	C: H: N:	61,5 6,9 6,0	60,7 6,9 5,7

Beispiel 79: Herstellung von Biscyclopentadienyl-bis[6-chlor-4-(3-methyl-but-1-oxy)-2-phenyl-pyrimidinyl]itan

Die Reaktion wird unter Argon Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 1,95 ml (13,8 ml) Diisopropylamin in 12,5 ml THF werden 8,6 ml einer 1,6 M n-Butyllithium-Lösung in Hexan (13,8 mMol) getropft. Die entstandene Lösung wird auf -78 °C gekühlt und eine Lösung von 3,7 g 4-Chlor-6-(3-methyl-but-1-oxy)-2-phenylpyrimidin in 12,5 ml THF wird zugetropft. Nachdem die Mischung 2 h bei -78 °C gerührt worden ist, werden 1,1 g festes Biscyclopentadienyltitandichlorid zugegeben. Die rote Suspension wird über Nacht bei -78 °C gerührt und mit überschüssigem Kohlendioxid (fest) versetzt. Danach wird die orangebraune Lösung auf 90 ml Wasser gegossen und mit Essigsäureethylester extrahiert. Nach dem Trocknen der organischen Phasen mit MgSO₄, Filtration und Einengen werden 4,9 g eines roten Produktes erhalten. Die Rei-

nigung an SiO₂ (Essigsäureethylester/Siedegrenzebenin [80-110 °C] 1:9) ergibt 0,45 g Edukt, 0,3 g eines orangen-roten Produkt-Konformeren mit dem Schmelzbereich 66-76 °C und 2,65 g eines gelben Produkt-Konformeren mit dem Schmelzbereich 169-174 °C.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

Elementaranalyse des orange-roten Produktes:					
ber.:	C:	65,9 %	gef.:	C:	65,6 %
	H:	5,8 %		H:	5,9 %
	N:	7,7 %		N:	7,2 %
	Cl:	9,7 %		Cl:	10,2 %
Elementaranalyse des gelben Produktes:					
ber.:	C:	65,9 %	gef.:	C:	63,8 %
	H:	5,8 %		H:	5,6 %
	N:	7,7 %		N:	7,0 %
	Cl:	9,7 %		Cl:	9,0 %

Beispiel 80: Selektive Herstellung des roten Konformeren von Biscyclopentadienyl-bis[6-chlor-4-(3-methylbut-1-oxy)-2-phenyl-pyrimidinyl]titan

Ein Sulfierkolben wird unter Argon-Schutzgas mit 18 ml destilliertem THF und 8,3 ml Diisopropylamin puriss. gefüllt und auf -78 °C gekühlt. Dann werden 36,65 ml einer 1,6 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan zugetropft. Die Lösung wird 10 min bei 0 °C gerührt. In einem zweiten Reaktionsgefäß werden 27 ml absolutes THF, 17,0 g 4-Chlor-6-(3-methyl-but-1-oxy)-2-phenyl-pyrimidin und 6,95 g Biscyclopentadienyltitan-dichlorid durch Rühren in Suspension gebracht (die entstehende Suspension ist rot) und auf -20/-15 °C gekühlt. Die Lösung des Lithiumdiisopropylamins (LDA) wird in einen Tropftrichter transferiert und langsam zu der Suspension getropft. Nach einer halben Stunde wird die kalte Lösung auf eine Mischung aus 60 ml Ethanol und 3,7 ml Essigsäure gegossen. Die Mischung wird mit Wasser verdünnt und mehrmals mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Flash-Säulenchromatographie (Elutionsmittel Essigsäureethylester/Petrolether 20:80) liefert 12,1 g, d.h. 60 % Ausbeute des Produktes mit einem Schmelzbereich von 112-122 °C.

Elementaranalyse:					
ber.:	C:	65,9 %	gef.:	C:	65,7 %
	H:	5,8 %		H:	5,7 %
	N:	7,7 %		N:	7,6 %
	Cl:	9,7 %		Cl:	9,7 %

Beispiele 81-90:

Die Verbindungen der Beispiele 81-90 werden analog zu der Verbindung des Beispiels 79 hergestellt. Die Verbindungen und ihre Daten sind der folgenden Tabelle 10 zu entnehmen.

55

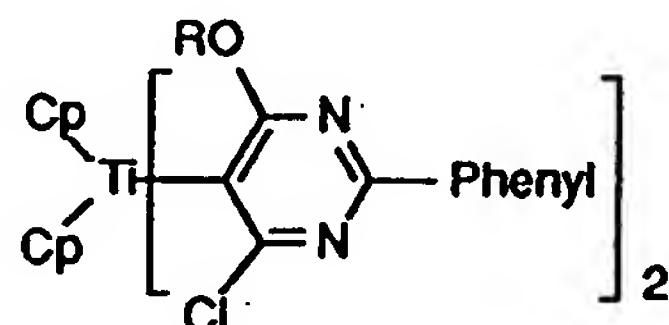


Tabelle 10

Beispiel	R	Schmelzbereich [°C]	Ausbeute [%]	Elementaranalyse [%] Atom / ber. / gef.	
				C:	H:
81	Methyl	185-200	53	C: 62,3 H: 4,2 N: 9,1 Cl: 11,5	62,1 4,5 8,6 11,0
82	Ethyl (A)*	208-218	18	C: 63,3 H: 4,7 N: 8,7 Cl: 11,0	63,2 4,6 8,3 11,0
	Ethyl (B)*	215-220	35	C: 63,3 H: 4,7 N: 8,7 Cl: 11,0	63,0 4,8 8,2 11,1
83	i-Propyl	105-115	28	C: 64,2 H: 5,1 N: 8,3 Cl: 10,5	65,2 5,4 7,8 9,9
84	i-Butyl	103-115	26,4	C: 65,1 H: 5,5 N: 8,0 Cl: 10,1	65,5 5,6 7,5 9,8
85	Decyl	78-88	16,2	C: 69,0 H: 7,2 N: 6,4 Cl: 8,2	68,3 7,2 6,3 8,5
86	2-Ethylhexyl	Harz	21,8	C: 67,9 H: 6,7 N: 6,9 Cl: 8,7	67,9 6,9 6,6 8,4

* (A) und (B) sind zwei säulenchromatographisch trennbare Konformere

Tabelle 10 Fortsetzung

Beispiel	R	Schmelzbereich [°C]	Ausbeute [%]	Elementaranalyse [%] Atom / ber. / gef.
87	Cyclohexyl	130-140	25	C: 66,9 67,6 H: 5,6 6,0 N: 7,4 7,0 Cl: 9,4 8,7
88	Cyclohexylmethyl (A)*	188-196	10	C: 67,6 67,4 H: 5,9 6,0 N: 7,2 7,0 Cl: 9,1 9,0
	Cyclohexylmethyl (B)*			C: 67,6 66,9 H: 5,9 5,9 N: 7,2 6,8 Cl: 9,1 10,0
89	Methoxyethyl	94-104	42,2	C: 61,3 61,9 H: 4,9 5,2 N: 7,9 7,6 Cl: 10,1 9,8
90	Phenoxyethyl	110-120	22,5	C: 66,6 65,0 H: 4,6 4,9 N: 6,8 6,1 Cl: 8,6 8,1

* (A) und (B) sind zwei säulenchromatographisch trennbare Konformere

Beispiele 91-96:

Die Verbindungen der Beispiele 91-96 werden analog zu der Verbindung des Beispiels 79 hergestellt. Die Verbindungen und ihre Daten sind der folgenden Tabelle 11 zu entnehmen. Die Substanzen werden, mit Ausnahme der Verbindung des Beispiels 91, welche eine dickerflüssige Flüssigkeit ist, als Harze erhalten.

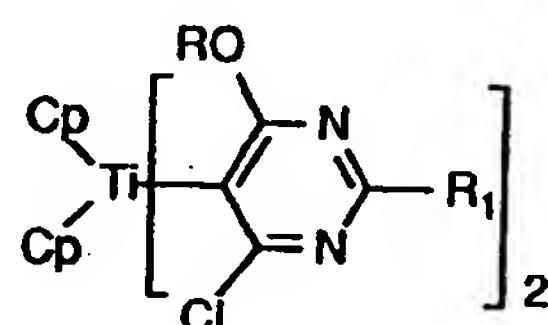
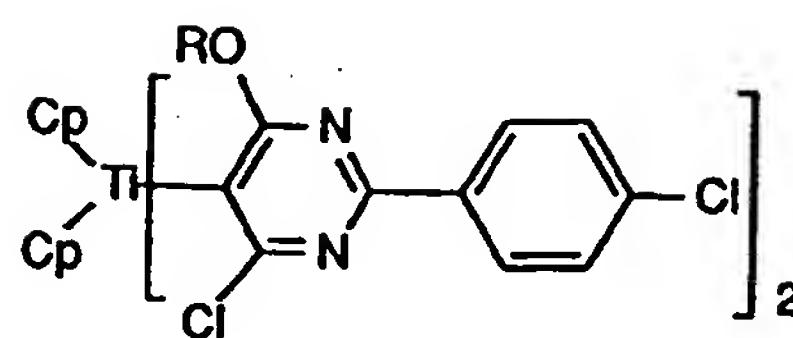


Tabelle 11

	Beispiel	R	R ₁	Ausbeute [%]	Elementaranalyse [%] Atom/ber./gef.		
5	91	3-Methyl-but-1-yl	n-Propyl	40,6	C: H: N: Cl:	61,7 7,0 8,5 10,7	61,7 7,1 8,4 10,0
10	92	2-Ethylhexyl	n-Propyl	45	C: H: N: Cl:	64,4 7,8 7,5 9,5	64,9 8,3 6,9 8,5
15	93	3-Methyl-but-1-yl	i-Propyl	6,2	C: H: N: Cl:	61,7 7,0 8,5 10,7	59,8 6,6 7,8 10,0
20	94	2-Ethylhexyl	i-Propyl	41,3	C: H: N: Cl:	64,4 7,8 7,5 9,5	62,1 7,7 7,0 8,9
25	95	3-Methyl-but-1-yl	Decyl	22	C: H: N: Cl:	67,2 8,7 6,5 8,3	65,3 8,9 5,9 6,7
30	96	2-Ethylhexyl	Decyl	-	C: H: N: Cl:	68,8 9,2 6,0 7,5	68,5 10,0 4,8 5,9
35							
40							
45							

Beispiele 97-98:

50 Die Verbindungen der Beispiele 97 und 98 werden analog zu der Verbindung des Beispiels 79 hergestellt.
 Die Verbindungen und ihre Daten sind der folgenden Tabelle 12 zu entnehmen.



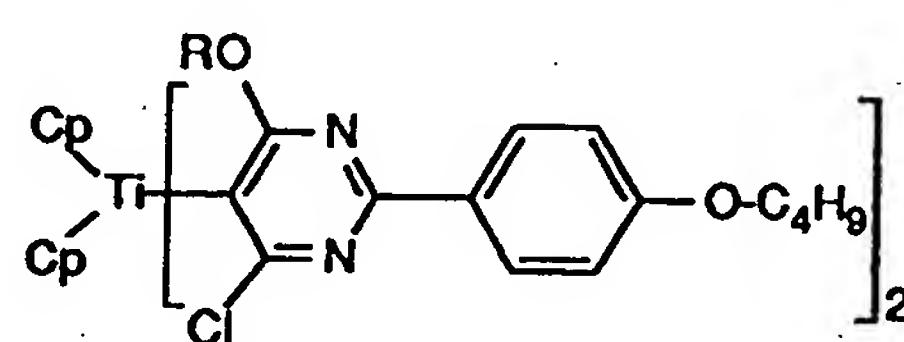
10 Tabelle 12

Beispiel	R	Schmelzbe- reich [°C]	Ausbeute [%]	Elementaranalyse [%] Atom/ber./gef.			
15 97	2-Ethylhexyl	83-95	42	C:	62,6	62,8	
				H:	5,9	6,1	
				N:	6,4	5,9	
20 98	Phenoxyethyl	107-117	15,5	Cl:	16,1	15,7	
				C:	61,5	62,1	
25				H:	4,0	4,3	
				N:	6,2	6,1	
				Cl:	15,8	15,4	

30 Beispiele 99-100:

Die Verbindungen der Beispiele 99 und 100 werden analog zu der Verbindung des Beispiels 79 hergestellt.
Die Verbindungen und ihre Daten sind der folgenden Tabelle 13 zu entnehmen.

35



45

50

55

Tabelle 13

Beispiel	R	Schmelzbereich [°C]	Ausbeute [%]	Elementaranalyse [%] Atom/ber./gef.		
99	3-Methyl-but-1-yl	90-110	65	C:	66,0	66,0
				H:	6,7	6,9
				N:	6,4	6,3
				Cl:	8,1	8,2
100	2-Ethylhexyl	Harz	28,7	C:	67,7	69,7
				H:	7,4	7,9
				N:	5,9	5,5
				Cl:	7,4	7,0

Beispiele 101-103:

Die Verbindungen der Beispiele 101-103 werden analog zu der Verbindung des Beispiels 79 hergestellt.
Die Verbindungen und ihre Daten sind der folgenden Tabelle 14 zu entnehmen.

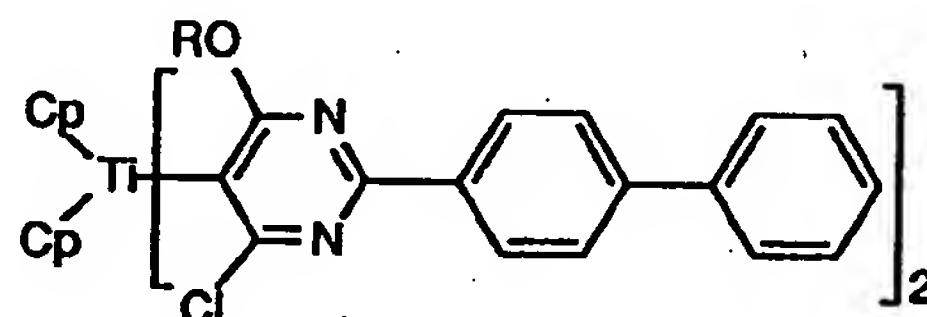


Tabelle 14

Beispiel	R	Schmelzbereich [°C]	Ausbeute [%]	Elementaranalyse [%] Atom/ber./gef.		
101	3-Methyl-but-1-yl	73-83	7,3	C:	70,8	70,8
				H:	5,7	6,2
				N:	6,4	5,6
				Cl:	8,0	7,3
102	2-Ethylhexyl	73-85	33,5	C:	72,0	72,1
				H:	6,7	6,8
				N:	5,8	5,2
				Cl:	7,3	7,0
103	Phenoxyethyl	110-120	13	C:	71,0	71,0
				H:	4,7	5,1
				N:	5,7	5,6
				Cl:	7,2	7,0

Beispiele 104-110:

Die Verbindungen der Beispiele 104-110 werden analog zu der Verbindung des Beispiels 79 hergestellt.
 5 Die Verbindungen und ihre Daten sind der folgenden Tabelle 15 zu entnehmen.

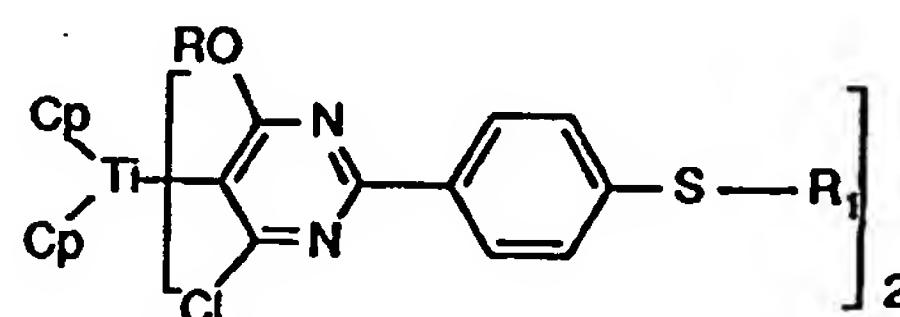


Tabelle 15

Beispiel	R	R ₁	Schmelzbereich [°C]	Ausbeute [%]	Elementaranalyse [%] Atom/ber./gef.			
					C:	H:	N:	S:
104	3-Methyl-but-1-yl	Octyl	Harz	47,0	66,1 7,3 5,5 6,3 7,0	65,7 7,2 5,1 6,1 7,4		
105	Ethyl	Octyl	Harz	15,5	64,3 6,7 6,0 6,9 7,6	64,7 6,9 5,5 6,3 7,1		
106	Phenoxyethyl	Octyl	Harz	40,4	66,6 6,3 5,0 5,7 6,3	66,8 6,3 5,0 5,6 6,2		
107	Ethyl	Methyl	155-165	44,6	58,6 4,6 7,6 8,7 9,6	59,7 4,9 7,2 8,3 9,1		
108	3-Methyl-but-1-yl	Methyl	102-112	45,0	61,4 5,7 6,8	61,4 5,8 6,6		

Beispiele 111-113:

25

Die Verbindungen der Beispiele 111-113 werden analog zu der Verbindung des Beispiels 79 hergestellt. Die Verbindungen und ihre Daten sind der folgenden Tabelle 16 zu entnehmen.

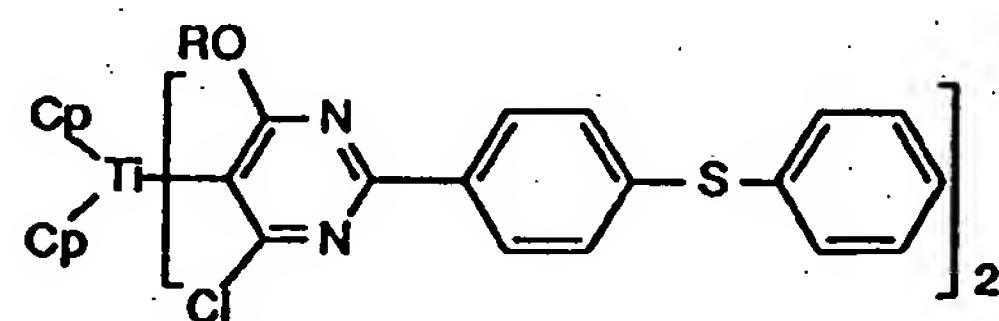


Tabelle 16

	Beispiel	R	Schmelzbereich [°C]	Ausbeute [%]	Elementaranalyse [%] Atom/ber./gef.			
5	111	3-Methyl-but-1-yl	87-97	20,8	C:	66,0	65,5	
10					H:	5,3	5,3	
15					N:	5,9	5,9	
20					S:	7,5	7,5	
25					Cl:	6,8	6,7	
30	112	2-Ethylhexyl	67-77	44,6	C:	67,6	67,9	
35					H:	6,1	6,3	
40					N:	5,4	5,2	
45					S:	6,2	6,3	
50	113	Phenoxyethyl	94-104	32,7	C:	66,6	67,7	
55					H:	4,4	4,9	
60					N:	5,3	5,1	
65					S:	6,8	6,5	
70					Cl:	6,1	5,9	

Beispiel 114: Herstellung von Bis(cyclopentadienyl)-bis[6-chloro-2-(p-N,N-dimethylaminophenyl)-4-(3-methyl-but-1-oxy)-pyrimidinyl]-titan

Die Herstellung der Titelverbindung erfolgt analog zu der in Beispiel 79 beschriebenen Methode. Die Verbindung wird in einer Ausbeute von 16 % d. Theorie mit einem Schmelzbereich von 105-115 °C erhalten.

Elementaranalyse:						
ber.:	C:	64,8 %	gef.:	C:	64,7 %	
	H:	6,4 %		H:	6,5 %	
	N:	10,3 %		N:	10,7 %	
	Cl:	8,7 %		Cl:	8,8 %	

Beispiel 115: Herstellung von Bis(cyclopentadienyl)-bis[6-chloro-4-(3-methyl-but-1-oxy)-2-pyrrolo-pyrimidinyl]-titan

Die Herstellung der Titelverbindung erfolgt analog zu der in Beispiel 79 beschriebenen Methode. Die Verbindung wird in einer Ausbeute von 38 % d. Theorie mit einem Schmelzbereich von 152-158 °C erhalten.

5

10

Elementaranalyse:					
ber.:	C:	61,6 %	gef.:	C:	59,2 %
	H:	5,7 %		H:	5,6 %
	N:	11,9 %		N:	11,0 %
	Cl:	10,0 %		Cl:	9,4 %

Beispiel 116: Herstellung von Bis(cyclopentadienyl)-bis[4,6-di(3-methyl-but-1-oxy)-2-phenyl-pyrimidinyl]-titan

15

Die Herstellung der Titelverbindung erfolgt analog zu der in Beispiel 79 beschriebenen Methode. Die Verbindung wird in einer Ausbeute von 37 % d. Theorie mit einem Schmelzbereich von 173-175 °C erhalten.

20

25

Beispiel 117: Herstellung von Bis(cyclopentadienyl)-bis[6-chloro-4-(2-ethylhexyloxy)-pyrimidinyl]-titan

30

Die Herstellung der Titelverbindung erfolgt analog zu der in Beispiel 79 beschriebenen Methode. Die Verbindung wird als Harz in einer Ausbeute von 49 % d. Theorie erhalten.

35

Elementaranalyse:					
ber.:	C:	61,7 %	gef.:	C:	61,9 %
	H:	7,0 %		H:	7,4 %
	N:	8,5 %		N:	8,1 %
	Cl:	10,7 %		Cl:	10,0 %

40

Beispiel 118: Herstellung von Bis(cyclopentadienyl)-[4-chloro-6-(3-methyl-but-1-oxy)-2-phenyl-pyrimidinyl]-acetoxy-titan

45

In einer Stickstoffatmosphäre werden zu einer Lösung aus 15,6 ml (0,11 Mol) Diisopropylamin in 200 ml Tetrahydrofuran bei 0 °C 69 ml (0,11 Mol, 1,6 M) Butyllithium innerhalb von 15 min getropft. Diese Lösung wird bei -70 bis -60 °C innerhalb von 2 Stunden zu einer Suspension aus 24,9 g (0,1 Mol) Titanocendichlorid und 27,7 g (0,1 Mol) 4-Chloro-6-(3-methyl-but-1-oxy)-2-phenyl-pyrimidin in 1000 ml Tetrahydrofuran getropft. Nach 1 h Rühren bei -70 °C lässt man das Reaktionsgemisch in ca. 3 h auf Raumtemperatur erwärmen und giesst es anschliessend unter Rühren auf Wasser und 19,0 g (0,23 Mol) Essigsäure. Die entstandene rotorange Emulsion wird über ®Hyflo filtriert. Nach dem Abtrennen der organischen Phase wird diese mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingeengt. Der Rückstand wird mittels Flash-Chromatographie mit Hexan/Essigsäureethylester im Verhältnis 3:1 als Laufmittel gereinigt. Es resultieren 11,2 g (22,4 % d.Theorie) der Titelverbindung als gelbes Pulver mit einem Schmelzpunkt von 158 °C.

55

5

10

Elementaranalyse:					
ber.:	C:	62,4 %	gef.:	C:	62,9 %
	H:	5,8 %		H:	5,8 %
	N:	5,6 %		N:	5,3 %
	Cl:	7,1 %		Cl:	7,0 %

Beispiel 119: Herstellung von Bis(cyclopentadienyl)-[4-chloro-6-(3-methyl-but-1-oxy)-2-phenyl-pyrimidinyl]-benzoyloxy-titan

15

Die Titelverbindung wird analog zu der Verbindung des Beispiels 118 hergestellt, wobei die Essigsäure durch Benzoesäure ersetzt wird. Es resultieren 2,6 g (4,6 % d. Theorie) der Titelverbindung als oranges Pulver mit einem Schmelzpunkt von 118-120 °C.

20

25

Elementaranalyse:					
ber.:	C:	66,1 %	gef.:	C:	66,3 %
	H:	5,6 %		H:	5,6 %
	N:	5,0 %		N:	4,6 %
	Cl:	6,3 %		Cl:	6,4 %

30

Beispiel 120: Herstellung von Bis(cyclopentadienyl)-bis[3,5-dichloro-1-phenyl-pyrazol-4-yl]-titan

35

120.1: N-Phenyl-3,5-dichloropyrazol

Die Herstellung des N-Phenyl-3,5-dichloropyrazols erfolgt nach der von A. Michaelis und H. Röhmer in Berichte XXXIII, 3009 (1898) beschriebenen Methode. N-Phenyl-3,5-dichloropyrazol wird jedoch nicht als Festsubstanz mit einem Schmelzbereich von 22-26 °C, wie dort beschrieben ist, erhalten, sondern fällt als leicht gelbes Öl an.

40

45

Elementaranalyse von N-Phenyl-3,5-dichloropyrazol:					
ber.:	C:	50,8 %	gef.:	C:	50,8 %
	H:	2,8 %		H:	3,0 %
	N:	13,2 %		N:	13,3 %
	Cl:	33,3 %		Cl:	32,9 %

120.2: Bis(cyclopentadienyl)-[4-chloro-6-(3-methyl-but-1-oxy)-2-phenyl-pyrimidinyl]-benzoyloxy-titan

Das Titelprodukt wird analog zu der Verbindung des Beispiels 80 hergestellt. Dabei wird jedoch das 4-Chlor-6-(3-methyl-but-1-oxy)-2-phenyl-pyrimidin durch N-Phenyl-3,5-dichloropyrazol ersetzt. Auch die Isolierung der Verbindung erfolgt auf anderem Wege: Nach der Zugabe des Lithiumdiisopropylamins wird die Reaktionsmischung auf Wasser/Essigsäure gegossen, wobei ein roter Niederschlag entsteht. Der Niederschlag wird filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es resultieren 80,4 % d.Theorie der Titelverbindung mit einem Schmelzbereich von 234-244 °C.

55

5

10

Elementaranalyse:					
ber.:	C:	55,9 %	gef.:	C:	55,9 %
	H:	3,4 %		H:	3,8 %
	N:	9,3 %		N:	8,9 %
	Cl:	23,6 %		Cl:	22,0 %

Beispiel 121: Reaktivitätstest in einem Klarlack

Durch Mischen der folgenden Komponenten wird eine photohärtbare Zusammensetzung hergestellt:

15 10,0 g Dipentaerythritol-Monohydroxy-Pentaacrylat, ®SR 399, Sartomer Co., Berkshire, GB
 15,0 g Tripropylenglycol-Diacrylat, Stoarmer Co., Berkshire, GB
 15,0 g N-Vinylpyrrolidon, Fluka
 10,0 g Trismethylolpropan-Triacrylat, Degussa
 20 50,0 g Urethan-Acrylat ®Actilan AJ20, Société National des Poudres et Explosifs
 0,3 g Verlaufshilfsmittel ®Byk 300, Byk-Mallinckrodt.

Portionen dieser Zusammensetzung werden mit 0,3 %, bezogen auf den Feststoffgehalt, des erfindungsgemässen Titanocen-Photoinitiators vermischt. Alle Operationen werden unter Rotlicht ausgeführt. Die mit Initiator versetzten Proben werden auf eine 200 µm Aluminiumfolie aufgetragen. Die Stärke der Trockenschicht ist 60 µm. Auf diesen Film wird eine 76 µm dicke Polyesterfolie aufgebracht und auf diese ein standardisiertes Testnegativ mit 21 Stufen unterschiedlicher optischer Dichte (Stauffer Keil) aufgelegt. Die Probe wird mit einer zweiten UV-transparenten Folie abgedeckt und auf einer Metallplatte mittels Vakuum angepresst. Die Belichtung erfolgt in einer ersten Testreihe während 5 Sekunden, in einer zweiten während 10 und in einer dritten während 20 Sekunden im Abstand von 30 cm mittels einer 5kW Lampe. Nach der Belichtung werden die Folien und die Maske entfernt und die belichtete Schicht wird in einem Ultraschallbad bei 23 °C in Ethanol 10 Sekunden lang entwickelt. Die Trocknung erfolgt bei 40 °C während 5 Minuten in einem Umluftofen. Die Empfindlichkeit des verwendeten Initiatorsystems wird durch die Angabe der letzten klebefrei abgebildeten Keilstufe charakterisiert. Je höher die Zahl der Stufen ist, desto empfindlicher ist das getestete System. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 17 und 18 zusammengefasst.

35

Tabelle 17

	Verbindung aus Bsp.	Zahl der abgebildeten Stufen			
		nach 5s	10s	20s	Belichtung
40	60	9	12	15	
	61	8	11	13	
	62	8	11	13	
45	65	7	10	13	
	72	7	7	11	
	74	8	11	13	
50	75	9	11	14	

55

Tabelle 18

Verbindung aus Bsp.	Zahl der abgebildeten Stufen			
	nach 5s	10s	20s	Belichtung
58	8	10	13	
63	7	9	12	
68	7	9	12	
73	9	11	15	
76	7	9	12	

Beispiel 122: Reaktivitätstest in einem Lötresist

Es wird eine Zusammensetzung hergestellt aus:

37,64 g Pentaerythritol-Triacrylat ®SR 444, Sartomer Co., Berkshire, GB
 10,76 g Hexamethoxymethylmelamin ®Cymel 301, American Cyanamid Corp.
 47,30 g Thermoplastisches Acrylatt mit Carboxylgruppen ®Carboset 525, B.F. Goodrich, Ohio, USA
 4,30 g Polyvinylpyrrolidon PVP 30, GAF AG, Zug, CH.

Zu 100 g dieser Zusammensetzung werden

0,5 g Irgalithgrün
 319,0 g Methylenechlorid und
 30,0 g Methanol gegeben.

Portionen dieser Zusammensetzung werden mit 0,3 %, bezogen auf den Feststoffgehalt, der zu testenden Titanocen-Verbindung vermischt. Alle Operationen werden unter Rotlicht ausgeführt. Die mit Initiator versetzten Proben werden mit einer Trockenschichtstärke von 30 µm auf eine 200 µm Aluminiumfolie aufgetragen. Das Lösemittel wird durch Erwärmung auf 60 °C während 15 Minuten im Umluftofen entfernt. Auf den Film wird eine 76 µm dicke Polyesterfolie aufgebracht und auf diese ein standardisiertes Testnegativ mit 21 Stufen unterschiedlicher optischer Dichte (Stauffer-Keil) gelegt. Mit einer zweiten UV-transparenten Folie wird die Probe abgedeckt und mittels Vakuum auf einer Metallplatte angepresst. Die Probe wird dann mit einer 5 kW Lampe in einer ersten Testreihe 10 Sekunden, in einer zweiten 20 und in einer dritten Testreihe 40 Sekunden in einem Abstand von 30 cm belichtet. Nach der Belichtung werden die Folien und die Maske entfernt, die belichtete Schicht in einem Ultraschallbad 4 Minuten mit dem Entwickler A* bei 23 °C entwickelt und anschliessend getrocknet. Die Empfindlichkeit des verwendeten Initiatorsystems wird durch die Angabe der letzten klebefrei abgebildeten Keilstufe charakterisiert. Je höher die Zahl der Stufen ist, desto empfindlicher ist das System. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 19 und 20 angegeben.

45

50

* Der Entwickler A besteht aus:

15,00 g Natriummetasilikat · 9 H₂O
 0,16 g Kaliumhydroxid
 3,00 g Polyethylenglycol 6000
 0,50 g Lävulinsäure
 1000,0 g deionisiertes Wasser

Tabelle 19

Verbindung aus Bsp.	Zahl der abgebildeten Stufen			
	nach 10s	20s	40s	Belichtung
61	8	11	13	
62	8	10	13	
65	7	9	12	

Tabelle 20

Verbindung aus Bsp.	Zahl der abgebildeten Stufen			
	nach 10s	20s	40s	Belichtung
58	9	12	15	
60	9	12	15	
63	8	10	13	
64	8	10	13	
68	8	10	13	

30 Beispiel 123: Reaktivität in einer Aetzresistformulierung

Durch Mischen der folgenden Komponenten wird eine photohärtbare Zusammensetzung hergestellt:

10,0 g Dipentaerythritol-Monohydroxy-Pentaacrylat, ®SR 399, Sartomer Co., Berkshire, GB

15,0 g Tripropylenglycol-Diacrylat, Sartomer Co., Berkshire, GB

35 15,0 g N-Vinylpyrrolidon, Fluka

10,0 g Trimethylolpropan-Triacrylat, Degussa

50,0 g Urethan-Acrylat ®Actilan AJ20, Société National des Poudres et Explosifs

0,3 g Verlaufhilfsmittel ®Byk 300, Byk-Mallinckrodt.

Portionen dieser Zusammensetzung werden mit 0,3 %, bezogen auf den Feststoffgehalt, des erfindungsge-mässen Titanocen-Photoinitiators vermischt. Alle Operationen werden unter Rotlicht ausgeführt. Die mit Initiator versetzten Proben werden in einer Stärke von 100 µm auf eine 300 µm Aluminiumfolie aufgetragen. Die Stärke der Trockenschicht ist 60 µm-70 µm. Auf diesen Film wird eine 76 µm dicke Polyesterfolie aufgebracht und auf diese ein standardisiertes Testnegativ mit 21 Stufen unterschiedlicher optischer Dichte (Stauffer Keil) aufgelegt. Die Probe wird mit einer zweiten UV-transparenten Polyesterfolie abgedeckt und auf einer Metallplatte mittels Vakuum angepresst. Die Belichtung erfolgt in einer ersten Testreihe während 5 Sekunden, in einer zweiten während 10 und in einer dritten während 20 Sekunden im Abstand von 30 cm mittels einer 5kW Lampe. Nach der Belichtung werden die Folien und die Maske entfernt und die belichtete Schicht wird in einem Ultra-schallbad bei 23 °C in Ethanol 10 Sekunden lang entwickelt. Die Trocknung erfolgt bei 40 °C während 5 Minuten in einem Umluftofen. Die Empfindlichkeit des verwendeten Initiatorsystems wird durch die Angabe der letzten klebefrei abgebildeten Keilstufe charakterisiert. Je höher die Zahl der Stufen ist, desto empfindlicher ist das getestete System.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 21 zusammengefasst.

Tabelle 21

Verbindung aus Bsp.	Zahl der abgebildeten Stufen			Belichtung
	nach 5s	10s	20s	
107	11	14	17	
108	12	15	18	
110	11	13	16	
111	10	12	15	
112	11	13	16	
113	11	13	16	
114	13	15	18	
120	9	11	13	

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Fortsetzung Tabelle 21

	Verbindung aus Bsp.	Zahl der abgebildeten Stufen			
		nach 5s	10s	20s	Belichtung
5	81	11	14	17	
10	82 B	8	11	13	
15	83	9	12	14	
20	84	10	13	15	
25	85	11	14	16	
30	87	10	12	15	
35	88 A	10	12	15	
40	89	11	14	17	
45	90	11	13	16	
50	97	11	13	16	
	98	10	12	15	
	101	10	12	15	
	102	12	15	18	
	103	10	13	16	
	99	10	13	16	
	100	10	13	16	
	105	10	12	15	
	106	10	13	16	

Beispiel 124: Reaktivität in einer Lötresistformulierung

Es wird eine Zusammensetzung hergestellt aus:

- 55 37,64 g Trimethylolpropan-triacrylat, Degussa
 10,76 g Hexamethoxymethylmelamin ®Cymel 301, American Cyanamid Corp.
 47,30 g Polycrylat mit 3-5% Carboxylgruppen ®Carboset 525, B.F. Goodrich, Ohio, USA
 4,30 g Polyvinylpyrrolidon PVP 30, GAF AG, Zug, CH.

Zu 100 g dieser Zusammensetzung werden

0,5 g Irgalithgrün
319,0 g Methylchlorid und
30,0 g Methanol gegeben.

- 5 Portionen dieser Zusammensetzung werden mit 0,3 %, bezogen auf den Feststoffgehalt, der zu testenden Titanocen-Verbindung vermischt. Alle Operationen werden unter Rotlicht ausgeführt. Die mit Initiator versetzten Proben werden in einer Stärke von 200 µm auf eine 300 µm Aluminiumfolie aufgetragen. Die Stärke der Trockenschicht beträgt 30-35 µm. Es wird 5 Minuten bei Raumtemperatur trocknen lassen. Das Lösemittel wird dann durch Erwärmung auf 60 °C während 15 Minuten im Umluftofen entfernt. Auf den Film wird eine 76 µm dicke Polyesterfolie aufgebracht und auf diese ein standardisiertes Testnegativ mit 21 Stufen unterschiedlicher optischer Dichte (Stauffer-Keil) gelegt. Mit einer zweiten UV-transparenten Polyesterfolie wird die Probe abgedeckt und mittels Vakuum auf einer Metallplatte angepresst. Die Probe wird dann mit einer 5 kW Lampe im Abstand von 30 cm in einer ersten Testreihe 10 Sekunden, in einer zweiten 20 und in einer dritten Testserie 40 Sekundenbelichtet. Nach der Belichtung werden die Folien und die Maske entfernt, die belichtete Schicht
- 10 in einem Ultraschallbad 4 Minuten mit einem Entwickler* bei 23 °C entwickelt und anschliessend 5 Minuten bei 40 °C getrocknet. Die Empfindlichkeit des verwendeten Initiatorsystems wird durch die Angabe der letzten klebefrei abgebildeten Keilstufe charakterisiert. Je höher die Zahl der Stufen ist, desto empfindlicher ist das System.
- 15 Die Ergebnisse sind in der Tabelle 22 angegeben.

20

25

30

35

40

45

50

* Der Entwickler besteht aus: 15,00 g Natriummetasilikat · 9 H₂O
0,16 g Kaliumhydroxid
3,00 g Polyethylenglycol 6000
0,50 g Lävulinsäure
1000,5 g deionisiertes Wasser

Tabelle 22

5	Verbindung aus Bsp.	Zahl der abgebildeten Stufen			Belichtung
		nach	10s	20s	
10	81		12	14	17
15	82 B		12	14	17
20	83		11	14	16
25	84		11	13	16
30	85		11	13	16
35	87		10	12	15
40	88 A		10	12	15
45	89		12	14	17
50	90		11	13	16
55	97		12	14	16
60	98		10	12	15
65	101		10	12	15
70	102		13	15	17
75	103		10	12	15
80	99		11	13	16
85	100		11	13	15
90	105		11	13	16
95	106		11	13	16

45

50

55

Fortsetzung Tabelle 22

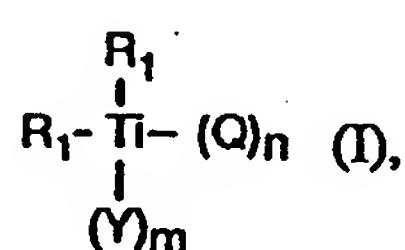
5 10 15 20 25	Verbindung aus Bsp.	Zahl der abgebildeten Stufen			
		nach	10s	20s	40s
	107		12	14	17
	108		13	16	19
	110		11	13	16
	111		11	13	15
	112		11	13	16
	113		10	12	15
	114		15	17	20
	120		10	12	15

Patentansprüche

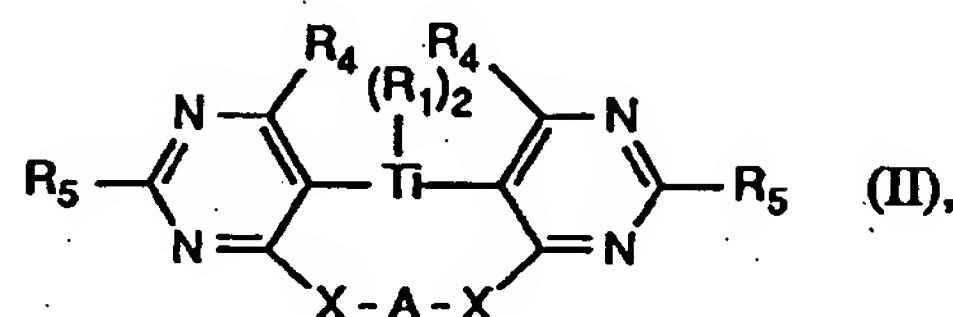
30

1. Verbindungen der Formel I oder II

35



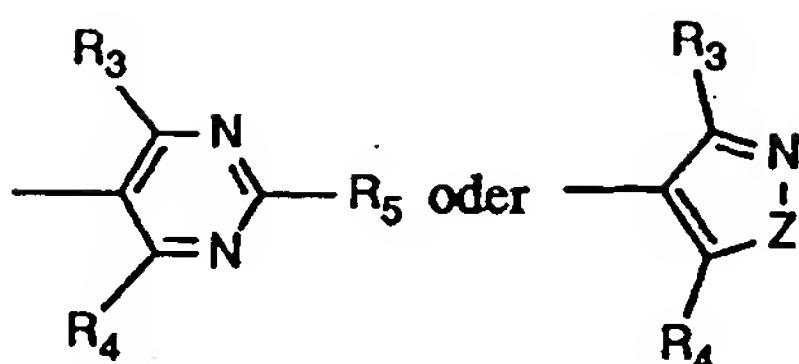
40



45

worin beide R_1 unabhängig voneinander Cyclopentadienyl \ominus , Indenyl \ominus oder 4,5,6,7-Tetrahydroindenyl \ominus bedeuten, wobei diese Reste unsubstituiert oder durch C_1-C_{18} -Alkyl oder -Alkoxy, C_2-C_{18} -Alkenyl, C_5-C_8 -Cycloalkyl, C_1-C_4 -Alkyl- C_6-C_8 -cycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, mit Phenyl substituiertes C_1-C_{12} -Alkyl, -Si(R_2) $_3$, -Ge(R_2) $_3$, Cyano, Cl, Br oder I substituiert sind und beide R_2 unabhängig voneinander C_1-C_{12} -Alkyl, C_6-C_8 -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6 -Alkyl substituiertes Phenyl oder Benzyl bedeuten, Q für einen Rest

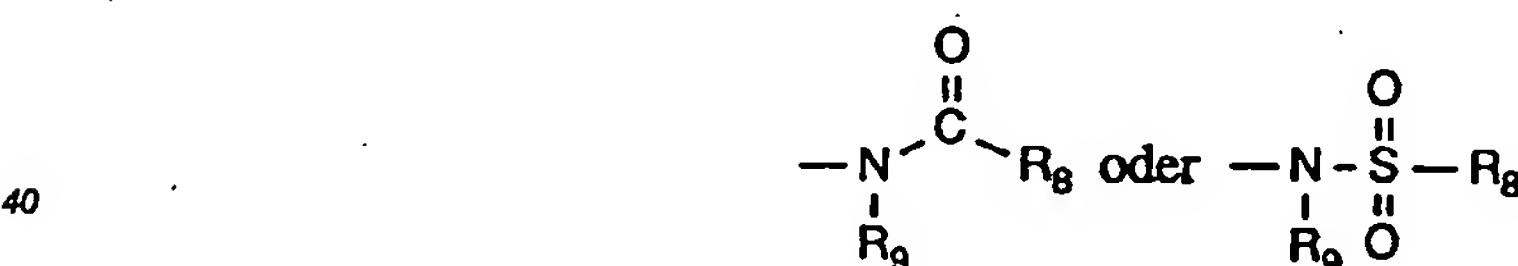
55



10 steht,
Z für $-NR_{10}-$, $-O-$ oder $-S-$ steht,
Y Cl, Br, I, CN, SCN, $-O-CO-CH_3$, $-O-CO$ -Phenyl oder $-O-SO_2-CH_3$ bedeutet
n 1 oder 2 ist,
m 0 oder 1 ist, wobei die Summe von n und m 2 sein muss,
15 R_3 , R_4 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff, Cl, Br, I, unsubstituiertes oder mit C_1-C_4 -Alkoxy, C_5-C_6 -Cycloalkyl oder Phenyl substituiertes C_1-C_{12} -Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1-C_4 -Alkyl substituiertes C_3-C_8 -Cycloalkyl oder Adamantyl sind, oder R_3 , R_4 und R_5 Phenyl, Pyrryl, Furyl, Thienyl, Imidazolyl, Pyridyl, Naphthyl, Anthryl, Phenanthryl oder Biphenylyl bedeuten, wobei die Reste Phenyl, Pyrryl, Furyl, Thienyl, Imidazolyl, Pyridyl, Naphthyl, Anthryl, Phenanthryl oder Biphenylyl unsubstituiert oder mit C_1-C_{12} -Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cl, Br, I, C_1-C_8 -Alkylthio, $-NR_8R_9$, Phenyl, Phenylthio oder/und C_1-C_{10} -Alkoxy substituiert sind, oder R_3 , R_4 und R_5 unsubstituiertes C_2-C_{12} -Alkenyl oder C_2-C_{12} -Alkenyl, welches
20 mit unsubstituiertem oder mit C_1-C_4 -Alkyl 1, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, Cl, Br oder I substituiertem Phenyl oder



30 substituiert ist, bedeuten, oder R_3 , R_4 und R_5 unsubstituiertes oder mit C_5-C_8 -Cycloalkyl oder Phenoxy substituiertes C_1-C_{12} -Alkoxy, durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochenes C_2-C_{12} -Alkoxy, unsubstituiertes oder mit C_1-C_4 -Alkyl substituiertes C_3-C_{12} -Cycloalkoxy, unsubstituiertes oder mit C_1-C_4 -Alkoxy oder/und C_1-C_4 -Alkyl substituiertes Phenoxy, unsubstituiertes oder mit C_1-C_4 -Alkyl substituiertes Benzyloxy, Tetrahydrofuryloxy, C_2-C_6 -Alkenyloxy, $-O-Si(R_7)_3$, C_1-C_8 -Alkylthio, C_3-C_8 -Cycloalkylthio, unsubstituiertes oder mit C_1-C_4 -Alkyl und/oder C_1-C_4 -Alkoxy substituiertes Benzylthio, unsubstituiertes oder mit C_1-C_4 -Alkyl und/oder C_1-C_4 -Alkoxy substituiertes Phenylthio, $-S(O)R_8$, $-SO_2R_8$, $-N(R_9)_2$



45 bedeuten,
wobei R_3 und R_4 nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten, und im Rest

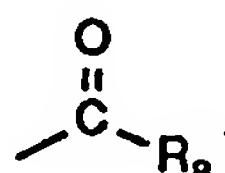


55 mindestens ein Rest R_3 oder R_4 unsubstituiertes oder mit C_5-C_8 -Cycloalkyl oder Phenoxy substituiertes C_1-C_{12} -Alkoxy, durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochenes C_2-C_{12} -Alkoxy, unsubstituiertes oder mit C_1-C_4 -Alkyl substituiertes C_3-C_{12} -Cycloalkoxy, unsubstituiertes oder mit C_1-C_4 -Alkoxy oder/und C_1-C_4 -Alkyl substituiertes Phenoxy, unsubstituiertes oder mit C_1-C_4 -Alkyl substituiertes Benzyloxy, Tetrahydrofuryloxy oder C_2-C_6 -Alkenyloxy bedeutet,
und im Falle, dass $Z-NR_{10}-$ ist, R_3 und R_4 Cl, Br oder I darstellen,
beide R_6 unabhängig voneinander C_1-C_4 -Alkyl oder C_2-C_{10} -Alkenyl bedeuten oder beide

5 R₈ zusammen mit dem N-Atom, an welches sie gebunden sind einen Morpholino-Rest bilden,
 R₇ für C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C₁-C₆-Alkyl substituiertes Phenyl steht,
 R₈ unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl oder in α -Position tertiäres C₄-C₆-Alkyl dar-
 stellt,

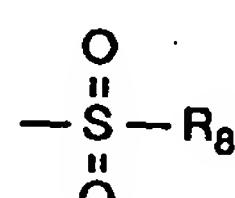
10 R₉ unsubstituiertes oder mit Phenyl, C₇-C₁₂-Alkylphenyl, C₅-C₈-Cycloalkyl oder C₁-C₄-Alkyl-C₅-C₈-cy-
 cloalkyl substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₅-C₈-
 Cycloalkyl, C₆-C₂₀-Cycloalkenylalkyl, unsubstituiertes oder mit C₁-C₁₂-Alkyl substituiertes Phenyl, einen
 Rest

10



15

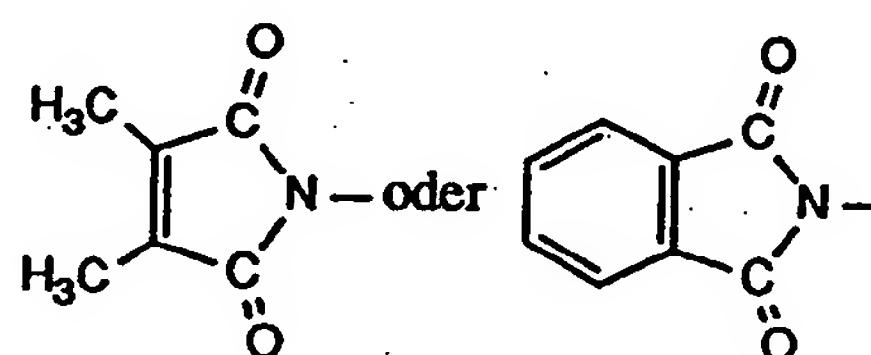
oder



20

25 bedeutet, wobei ausserdem in -N(R₉)₂ beide R₉ gleich oder verschieden sind und die beiden R₉ zusammen
 mit dem N-Atom, an welches sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Heterozyklus, der neben dem
 N-Atom noch weitere N-, O- oder S-Atome enthalten kann, bilden können, oder die beiden R₉ zusammen
 mit dem N-Atom, an welches sie gebunden sind, einen Rest.

30



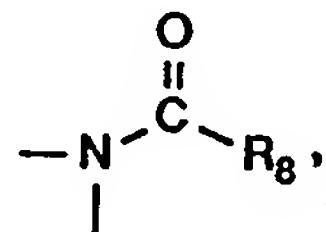
35

bilden,

40

R₁₀ die Bedeutungen von R₉ hat und zusätzlich Naphthyl, Biphenyl, Pyridyl oder Pyrimidinyl ist, wobei
 diese Reste unsubstituiert oder mit Cl, Br, I, NO₂, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylthio, Phenylthio,
 Morholino oder -N(C₁-C₄-Alkyl)₂ substituiert sind, oder R₁₀ mit Cl, Br, I, NO₂, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₈-Al-
 kylthio, Phenylthio, Morholino oder -N(C₁-C₄-Alkyl)₂ substituiertes Phenyl ist,
 X-O-, -S-,

45



50

Methylen oder Ethylen bedeutet,

A für C₁-C₁₂-Alkylen steht, oder -X-A-X- für eine direkte Bindung steht.

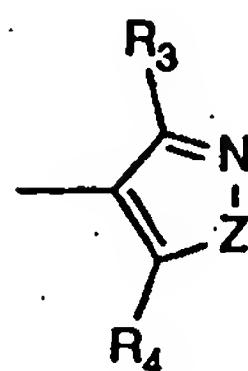
55

2. Verbindungen nach Anspruch 1, worin beide R₁ unabhängig voneinander unsubstituiertes oder durch C₁-C₁₈-Alkyl oder -Alkoxy, C₂-C₁₈-Alkenyl, -Si(R₂3) oder Cl, Br, I, insbesondere C₁-C₄-Alkyl, substituiertes Cyclopentadienyl ^{\ominus} bedeuten.
3. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, worin R₃ und R₅ für unsubstituiertes oder mit C₅-C₈-Cyclo-
 alkyl oder Phenoxy substituiertes C₁-C₁₂-Alkoxy, durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochenes C₂-
 C₁₂-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₁₂-Cycloalkoxy, unsubstituiertes
 oder mit C₁-C₄-Alkoxy oder/und C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl

substituiertes Benzyloxy, Tetrahydrofuryloxy oder C₂-C₆-Alkenyloxy stehen.

4. Verbindungen nach Anspruch 1, worin R₅ C₁-C₈-Alkythio, C₃-C₈-Cycloalkylthio, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder/und C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Benzylthio, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder/und C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenylthio, -S(O)R₈ oder -SO₂R₈, insbesondere C₁-C₈-Alkythio, bedeutet.
5. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, worin R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder mit C₅-C₈-Cycloalkyl oder Phenoxy substituiertes C₁-C₁₂-Alkoxy, durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochenes C₂-C₁₂-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₁₂-Cycloalkoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkoxy oder/und C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Benzyloxy, Tetrahydrofuryloxy oder C₂-C₆-Alkenyloxy stehen.
6. Verbindungen nach Anspruch 1, worin R₅ Phenyl, Pyrryl, Furyl, Thienyl, Imidazolyl, Pyridyl, Naphthyl, Anthryl, Phenanthryl oder Biphenylyl bedeuten, wobei die Reste Phenyl, Pyrryl, Furyl, Thienyl, Imidazolyl, Pyridyl, Naphthyl, Anthryl, Phenanthryl oder Biphenylyl unsubstituiert oder mit C₁-C₁₂-Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cl, Br, I, C₁-C₈-Alkythio, -NR₈R₉, Phenyl, Phenylthio oder C₁-C₁₀-Alkoxy substituiert sind, bedeutet.
7. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1-6, worin R₄ Cl, Br oder I, insbesondere Cl, bedeutet.
8. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, worin R₃ unsubstituiertes oder mit C₅-C₈-Cycloalkyl oder Phenoxy substituiertes C₁-C₁₂-Alkoxy, durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochenes C₂-C₁₂-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₁₂-Cycloalkoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkoxy oder/und C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Benzyloxy, Tetrahydrofuryloxy oder C₂-C₆-Alkenyloxy bedeutet,
R₄ für Cl steht und
R₅ unsubstituiertes oder mit C₁-C₁₂-Alkyl, Cl, Br, C₁-C₈-Alkythio, -NR₈R₉, Phenyl, Phenylthio oder C₁-C₁₀-Alkoxy substituiertes Phenyl ist.
9. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, worin R₃ unsubstituiertes oder mit C₅-C₈-Cycloalkyl oder Phenoxy substituiertes C₁-C₁₂-Alkoxy, durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochenes C₂-C₁₂-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₁₂-Cycloalkoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkoxy oder/und C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Benzyloxy, Tetrahydrofuryloxy oder C₂-C₆-Alkenyloxy bedeutet,
R₄ für Cl steht und
R₅ C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl oder Adamantyl ist.
10. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, worin n = 2 ist.
11. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, worin Y Cl, -O-CO-CH₃ oder -O-CO-Phenyl ist,
R₃ unsubstituiertes oder mit C₅-C₈-Cycloalkyl oder Phenoxy substituiertes C₁-C₁₂-Alkoxy, durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochenes C₂-C₁₂-Alkoxy, C₅-C₈-Cycloalkoxy, Benzyloxy, Tetrahydrofuryloxy oder Cl bedeutet,
R₄ die für R₃ definierten Bedeutungen hat und zusätzlich Wasserstoff ist und
R₅ die für R₃ gegebenen Bedeutungen hat und zusätzlich Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₈-Alkythio, Pyrryl, unsubstituiertes oder mit Cl, C₁-C₁₀-Alkoxy, Phenyl, C₁-C₈-Alkythio, Phenylthio oder NR₈R₉ substituiertes Phenyl ist und
R₁₀ für Phenyl steht.
12. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, worin Q für einen Rest

5



10 steht,
 R₃ und R₄ Cl bedeuten,
 Z für -NR₁₀- steht und
 R₁₀ unsubstituiertes oder mit Cl, Br, I, NO₂, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylthio, Phenylthio, Morpholino oder -N(C₁-C₄-Alkyl)₂ substituiertes Phenyl darstellt.

15

- 13.** Photopolymerisierbare Zusammensetzung, enthaltend
 (a) mindestens eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung und
 (b) als Photoinitiator mindestens eine Verbindung der Formel I oder II wie in Anspruch 1 definiert und gegebenenfalls neben dem Photoinitiator (b) noch mindestens einen weiteren Photoinitiator
 (c) und/oder andere Additive.

20

- 14.** Zusammensetzung nach Anspruch 13, enthaltend als Photoinitiator (c) ein Titanocen, welches nicht der Formel I oder II entspricht, ein Benzophenon, einen Benzoinalkylether, ein Benzilketal, ein 4-Aroyl-1,3-dioxolan, ein Dialkoxyacetophenon, ein α-Hydroxy- oder α-Aminoacetophenon, ein α-Hydroxycycloalkylphenylketon oder ein Mono- oder Bisacylphosphinoxid oder Mischungen davon als zusätzlichen Photoinitiator.

25

- 15.** Verwendung von in Anspruch 1 definierten Verbindungen als Photoinitiatoren für die Photopolymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen, gegebenenfalls in Kombination mit einem anderen Photoinitiator und/oder anderen Additiven.

30

- 16.** Verwendung einer Zusammensetzung nach Anspruch 13 zur Herstellung von Lacken, Druckfarben, Druckplatten, Dentalmassen, Resistmaterialien sowie als Bild- aufzeichnungsmaterial, insbesondere für holographische Aufzeichnungen.

35

- 17.** Beschichtetes Substrat, das auf mindestens einer Oberfläche mit einer Zusammensetzung nach Anspruch 13 beschichtet ist.

40

- 18.** Verfahren zur photographischen Herstellung von Reliefabbildungen, dadurch gekennzeichnet, dass man ein beschichtetes Substrat nach Anspruch 17 bildmäßig belichtet und die unbelichteten Anteile danach mit einem Lösemittel entfernt.

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 81 0229

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE									
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrieb Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)						
A	EP-A-0 401 166 (CIBA-GEIGY AG) * das ganze Dokument *	1-18	C07F17/00 C08F2/50 G03F7/00 C09D4/00						
D	& US-A-5 068 371 (STEINER, E. ET AL.) -----								
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.5)									
C07F C08F G03F C09D									
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Recherchenort</td> <td style="width: 33%;">Abschlußdatum der Recherche</td> <td style="width: 34%;">Prüfer</td> </tr> <tr> <td>DEN HAAG</td> <td>22 JUNI 1993</td> <td>RINKEL L.J.</td> </tr> </table> <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>				Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	DEN HAAG	22 JUNI 1993	RINKEL L.J.
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer							
DEN HAAG	22 JUNI 1993	RINKEL L.J.							